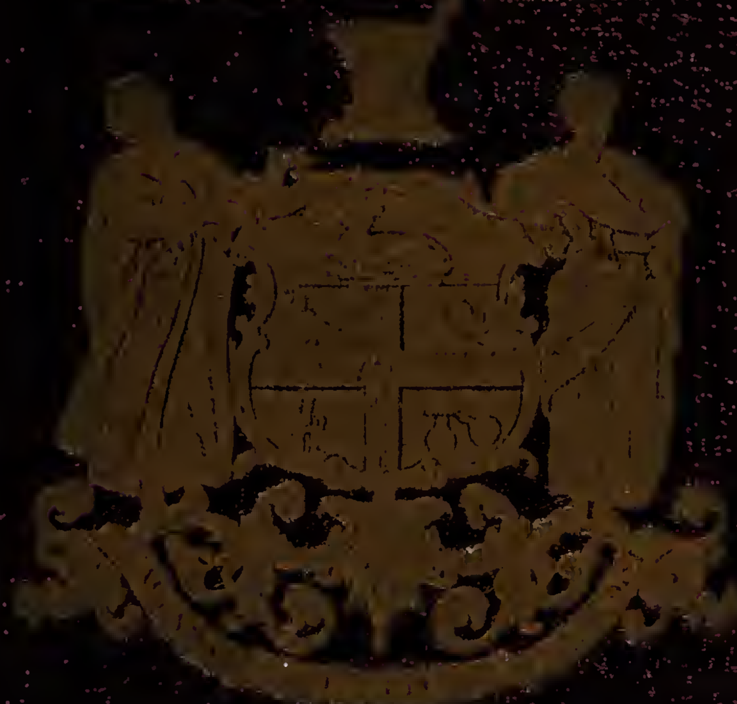
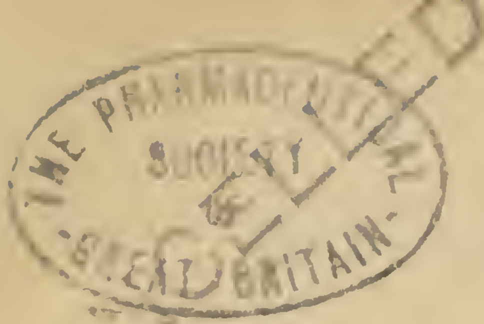
THE

PHARMACEUTICAL SOCIETY



OF

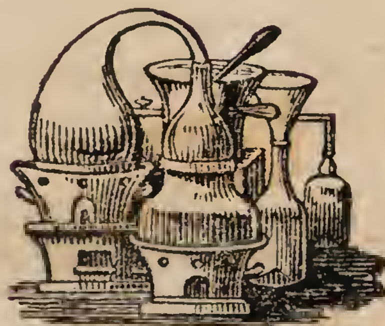
GREAT BRITAIN


THE PHARMACEUTICAL
SOCIETY
OF
GREAT BRITAIN

Pharmaceutisches
Central-Blatt

für

1841.



Zwölfter Jahrgang.

Erster Band,
von No. 1. bis No. 28.

Mit einer Steindrucktafel.

Leipzig,
Verlag von Leopold Voss.

8017

Pharmaceutisches Central Blatt.



2. Januar 1841. №. 1.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Atomgewichte der einfachen Körper, nach Berzelius. — Ursache des elektrischen Geruchs, von Schönbein. — Neue Versuche von Lipowitz und Brandes über die Prüfung der fetten Oele mittels Chlorkalk. — Wackenroder über qualitative und quantitative Bestimmung des Jods im Leberthran. — Versuche über Entfärbung des Mandelöls und anderer Oele durch Thierkohle, v. Brandes. — Christison über den Alkoholgehalt einiger Weine.

Kl. Mitht. *Hydrarg. sulphur. nigrum.*

Atomgewichte der einfachen Körper nach Berzelius.

Name des Körpers.	Zeichen.	O = 100,000	H = 1,0.	H = 1,0.
Aluminium	Al	171,167	27,432	13,716
Antimon	Sb	806,452	129,243	64,622
Arsenik	As	470,042	75,329	37,665
Baryum	Ba	856,880	137,325	68,663
Beryllium	Be	331,261	53,088	26,544
Blei	Pb	1294,498	207,458	103,728
Boron	B	136,204	21,828	10,914
Brom	Br	489,153	78,392	39,196
Cadmium	Cd	696,767	111,665	55,833
Calcium	Ca	256,019	41,030	20,515
Cerium	Ce	574,796	92,102	46,051
Chlor	Cl	221,326	35,470	17,735
Chrom	Cr	351,815	36,382	28,191
Eisen	Fe	339,205	54,363	27,281
Fluor	F	116,900	18,734	9,367
Gold	Au	1243,013	199,207	99,604
Jod	J	790,460	126,567	63,283
Iridium	Jr	1233,499	197,682	98,841
Kalium	K	489,916	78,515	39,257
Kobalt	Co	368,991	59,135	29,568
Kohlenstoff	C	76,438	12,250	6,125
Kupfer	Cu	395,695	63,415	31,707
Lithium	L	80,375	12,881	6,440

Name des Körpers.	Zeichen.	O = 100,000.	H = 1,0.	H = 1,0.
Magnesium	Mg	158,353	25,378	12,689
Mangan	Mn	345,887	55,432	27,716
Molybdän	Mo	598,520	95,920	47,960
Natrium	Na	290,897	46,620	23,310
Nickel	Ni	369,675	59,245	29,622
Osmium	Os	1244,487	199,444	99,722
Palladium	Pd	665,899	106,708	53,359
Phosphor	P	196,143	31,436	15,717
Platin	Pt	1233,499	197,682	98,841
Quecksilber	Hg	1265,822	202,863	101,431
Rhodium	R	651,387	104,392	52,196
Sauerstoff	O	100,000	16,026	8,013
Schwefel	S	201,165	32,239	16,120
Selen	Se	494,582	79,263	39,631
Silber	Ag	1351,607	216,611	108,305
Silicium	Si	277,312	44,442	22,221
Stickstoff	N	88,518	14,186	7,093
Strontium	Sr	547,285	87,709	43,854
Tantal	Ta	1153,715	184,896	92,448
Tellur	Te	801,760	128,500	64,250
Thorium	Th	744,900	119,292	59,646
Titan	Ti	303,662	48,664	24,332
Uran	U	2711,358	434,527	217,263
Vanadium	V	855,846	137,157	68,578
Wasserstoff	H	6,239	1,000	0,500
	H	12,478	2,000	1,000
Wismuth	Bi	886,918	142,139	71,070
Wolfram	W	1183,000	189,590	94,795
Yttrium	Y	402,514	64,508	32,254
Zink	Zn	403,226	64,621	32,311
Zinn	Sn	735,296	117,840	58,920
Zirkonium	Zr	420,201	67,340	33,670

Ueber die Ursache des elektrischen Geruchs, von C. F. Schönbein.

Eine bekannte Thatsache ist der eigenthümliche, bei dem Ausströmen der Elektricität aus Spitzen auftretende (auch bei Gewittern sich zuweilen zeigende) Geruch; ein demselben ganz ähnlicher tritt bei der Elektrolysation des Wassers auf. Der Verf. hat diese Erscheinung verfolgt und mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit auf die Existenz eines neuen, sich den Halogenen anschliessenden Körpers, des Ozons, zurückgeführt, wie sich aus der folgenden, wenig abgekürzten Mittheilung seiner Versuche (zu denen wir das

zu vergleichen bitten, was bereits 1839 Reinsch, Centralbl. 1839 S. 378 ff., beobachtete) ergeben wird.

Was zunächst den eigenthümlichen Geruch betrifft, welcher sich während der elektrolytischen Zersetzung des Wassers entwickelt, so haben die Untersuchungen Folgendes gelehrt:

1) Der eigenthümliche Geruch dauert selbst dann noch fort, wenn die Volta'sche Strömung durch das Wasser, d. h. die Elektrolyse des letzteren, aufgehört hat.

2) Dieser Geruch wird nur an der positiven Elektrode entbunden. Denn fängt man die aus der Elektrolyse des Wassers resultirenden Gase gesondert in Gefässen auf, so bemerkt man den fraglichen Geruch nur in dem Gefäss, welches den Sauerstoff enthält, und keine Spur in demjenigen, das den Wasserstoff in sich schliesst.

3) Auch die gemengt aufgefangenen Gasarten besitzen den Phosphorgeruch.

4) Das riechende Princip lässt sich in wohlverschlossenen Flaschen beliebig lange aufbewahren.

5) Die Entwicklung des riechenden Wesens ist von folgenden Umständen abhängig: *a*) von der Natur des Metalls, welches als positive Elektrode dient; *b*) von der chemischen Beschaffenheit der elektrolytischen Flüssigkeit, und *c*) von der Temperatur dieser Flüssigkeit oder der Elektrode. In Bezug auf *a*) entbinden unter den untersuchten Metallen nur Platin und Gold den Geruch, nicht die leichter oxydirbaren metallischen Körper, und eben so wenig die Kohle. Ad *b*) haben die Beobachtungen gelehrt, dass der elektrische Geruch an der positiven Elektrode sich entbindet aus destillirtem Wasser, das versetzt ist mit chemisch reiner, gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure, Phosphorsäure, chemisch reiner Salpetersäure, schwefelsaurem Natron, phosphorsaurem Kali, salpetersaurem Kali. Mit wässrigen Lösungen von Chloriden, Bromiden, Jodiden, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, schwefelsaurem Eisenoxydul wurde der Geruch nicht erhalten, eben so wenig mit concentrirter oder gewöhnlicher Salpetersäure. Setzt man den wässrigen Lösungen, welche die Entwicklung des elektrischen Geruches zulassen, nur geringe Mengen von salpetriger Säure oder salpetriger Salpetersäure, schwefelsaurem Eisenoxydul, Eisenchlorür, Zinnchlorür zu, so entbindet sich auch nicht die geringste Spur des riechenden Princips, wie lebhaft auch das Wasser elektrolysirt werden mag. In Bezug auf die wässrige Lösung des Kali wurde die Beobachtung gemacht, dass sich aus derselben der Geruch bald entbindet, bald nicht, ohne dass es bis jetzt gelungen wäre, die Bedingungen zu ermitteln, von welchen das Auftreten oder Ausbleiben des Geruchphänomens abhängt. Hinsichtlich des Einflusses, welchen die Temperatur

auf die fragliche Erscheinung ausübt, so zeigt es sich, dass der Geruch nicht auftritt, wenn die Flüssigkeit, welche im kalten Zustande denselben reichlich aus sich entbindet, stark erwärmt ist. Bei wieder eingetretener Abkühlung kommt jedoch das riechende Princip auch immer wieder zum Vorschein. Fünf- bis sechsfach verdünnte Schwefelsäure ist am geeignetsten, den Phosphorgeruch an der positiven Elektrode zu entbinden. Indessen tritt auch bisweilen, obwohl selten, der Fall ein, dass selbst diese Flüssigkeit vollkommen geruchlosen Sauerstoff liefert.*

6) Werden in eine Flasche, die mit dem an der positiven Elektrode entbundenen elektrisch riechenden Sauerstoffgas angefüllt ist, nur einige Prisen von Kohlenpulver, Eisen-, Zink-, Zinn- und Bleifeile, gepulvertem Arsenikmetall, Wismuth und Antimon, oder auch einige Tropfen Quecksilber geworfen und das Gefäss geschüttelt, so verschwindet der Geruch fast augenblicklich. Eisen und Kohle scheinen denselben am raschesten zu zerstören. Eben so wird der elektrische Geruch weggenommen, wenn man erhitztes Platin oder Gold in die Flasche bringt. Geruchszerstörend wirken auch geringe Quantitäten wässriger Lösungen von Eisen- und Zinnchlorür, von schwefelsaurem Eisenoxydul und wenige Tropfen von salpetriger Säure oder salpetriger Salpetersäure.

7) Hält man nur wenige Augenblicke lang ein Gold- oder Platinblech in ein das riechendes Princip enthaltenes Gefäss, so erscheint das eine und andere Metall elektro-negativ polarisirt, d. h. es hat das Vermögen erlangt, einen Strom zu erregen, zu dem es sich als Kathode verhält. Damit aber diese Polarisation eintrete, ist erforderlich: *a*) dass die genannten Metalle eine gewöhnliche Temperatur haben, und *b*) auch nicht mit der geringsten Feuchtigkeitshülle umgeben seien. Heisses Platin oder Gold polarisirt sich nicht, eben so wenig als vorher in Wasser getauchtes Metall. Die hierbei erhaltenen Ströme sind indessen von so kurzer Dauer, dass sie für nur augenblickliche gelten können. Was die Metalle betrifft, oxydirbarer als Gold oder Platin, so wurde bis jetzt nur bei dem Kupfer das Vermögen angetroffen, sich durch das riechende Princip negativ polarisiren zu lassen. Im Vergleich mit den edlen Metallen besitzt indessen das Kupfer diese Fähigkeit nur in geringem Grade. Mit Silber wurden noch keine Versuche angestellt; ohne Zweifel wird es sich wie das letztgenannte Metall verhalten.

8) Der polare Zustand des Goldes und Platins dauert, wenn diese Metalle in gewöhnlicher Luft liegen, einige Zeit an.

* Der Verf. hat jetzt Grund anzunehmen, dass die Beschaffenheit der Oberfläche der positiven Gold- oder Platinelektrode das Ausbleiben oder Auftreten des Geruches bedingt. Ist diese Oberfläche vollkommen rein, dann erscheint immer der Geruch.

9) Wird ein polarisirter Platinstreifen nur wenige Secunden lang in eine Atmosphäre von Wasserstoffgas gehalten, so hat er sein elektromotorisches Vermögen verloren. Es ist jedoch, damit das Metall eben depolarisirt werde, erforderlich, dass dessen Immersion in besagter Gasart nicht zu lange und nicht zu kurz dauere; denn ist ersteres der Fall, so erscheint das Platin positiv polarisirt, in letzterem Fall noch etwas negativ. Erhitzung des Metalls hebt dessen polaren Zustand ebenfalls auf, und zwar braucht dieselbe nicht bis zur Rothgluth zu gehen.

10) Auf elektrolytischem Wege erhaltener Sauerstoff, der durch die unter 6) angeführten Mittel seines elektrischen Geruches beraubt worden, hat das Vermögen, Gold und Platin negativ zu polarisiren, gänzlich verloren, und verhält sich in Volta'scher Beziehung eben so indifferent, als der auf gewöhnlich chemischem Wege gewonnene.

Polarisation und Geruchserscheinungen, veranlasst durch gewöhnliche Elektricität. 11) Hält man einen Gold- oder Platinstreifen von reiner Oberfläche gegenüber der stumpfen Spitze eines beliebigen Metalldrahtes, der mit dem ersten Conductor einer wirksamen gewöhnlichen Elektrisirmaschine in Verbindung steht, in der Entfernung von etwa einem Zolle, so reichen wenige Umdrehungen der Scheibe hin, um die genannten Metalle merklich negativ zu polarisiren. Von den Metallen, die oxydirbarer sind als Gold und Platin, ist es nur mit Kupfer gelungen, demselben einen schwachen Grad von negativer Polarität durch die gewöhnliche Elektricität zu ertheilen.

12) Platin und Gold werden ebenfalls negativ polarisirt, wenn man diese Metalle einer die negative Elektricität ausströmenden Spitze gegenüberhält.

13) Platin durch die eine oder andere Elektricität negativ polarisirt, verliert dadurch seine ungewöhnliche elektromotorische Kraft, dass man es auf einige Augenblicke in eine Atmosphäre von Wasserstoffgas hält, und es gilt in Bezug auf diese Depolarisationsweise ganz dasjenige, was unter 9) bemerkt worden ist. Die Polarität wird ebenfalls durch die Erhitzung des Metalles aufgehoben.

14) Wird das Platin- oder Goldblech mit dem Conductor in unmittelbare Berührung gesetzt, d. h. dienen diese Metalle selbst als ausströmende Spitzen, so wird in derselben der polare Zustand nicht hervorgerufen, wie lange man sie auch auf diese Function verrichten lässt.

15) Befinden sich die Gold- oder Platinstreifen im erhitzten Zustande, während der elektrische Büschel auf sie spielt, so werden sie nicht polarisirt, eben so wenig, als wenn dieselben mit einer auch noch so dünnen Wasserschicht umhüllt sind.

16) Sind die ausströmenden Spitzen erhitzt oder mit einer feuchten Hülle umgeben, so hat die denselben entweichende Elektricität ihre Polarisations-Erregungsfähigkeit verloren. Wie lange man auch Gold- und Platinstreifen so beschaffenen Spitzen gegenüber halten mag: nie werden jene auch nur spurenweise polarisirt. Was aber ganz besonders bemerkt zu werden verdient, ist der höchst merkwürdige Umstand, dass man an erhitzten oder mit einer Wasserhülle umgebenen Spitzen auch nicht den geringsten Geruch wahrnehmen kann. Des Verf. Erfahrungen haben gelehrt, dass, wenn ein Läppchen Leinwand oder ungeleimtes Druckpapier mit destillirtem Wasser angefeuchtet und mit einer derartigen Hülle die ausströmenden Spitzen des Conductors umgeben werden, man immer sicher darauf rechnen kann, die noch so stark ausströmende Elektricität vollkommen geruchfrei zu erhalten. Ist stark erhitztes Platin die ausströmende Spitze und hält man die Nase in deren Nähe, so bemerkt man, so lange das Metall noch eine gewisse Temperatur hat, nichts von dem elektrischen Geruch; ist aber das Platin bis auf einen bestimmten Grad abgekühlt, so tritt das riechende Princip auf einmal wieder auf, und zwar um so stärker, je niedriger die Temperatur der Spitze wird.

Alle diese Erscheinungen lassen sich erklären, wenn man annimmt, dass der Geruch von einem eigenthümlichen, dem Chlor und Brom sich in seinem Verhalten anschliessenden Gase herrühre. Dass dasselbe kein secundärer zusammengesetzter, sondern ein einfacher Körper, wie Chlor und Brom sei, dafür spricht Folgendes:

Da chemisches reines Wasser, vermischt mit so verschiedenen Substanzen, wie z. B. mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, einer Reihe von Sauerstoffsalzen, ja selbst mit Kali das riechende Princip liefert, so kann dieses wohl nur allein aus dem Wasser, und nicht aus den mit letzterem vermischten Verbindungen entstehen. Welche secundäre Bildung lässt aber das Wasser an der positiven Elektrode zu? Der an letzterer sich ausscheidende Sauerstoff könnte sich theilweise mit Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd vereinigen. Diese Verbindung ist aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht gasförmig, und ihr Dampf besitzt keinerlei Art von Geruch, auch haben des Verf. neueste Versuche dargethan, dass ein Platindraht oder Blech, mit einer Hülle von Wasserstoffhyperoxyd umgeben, gegen gewöhnliches Platin positiv sich verhält. Oxydirtes Wasser kann daher der riechende Stoff nicht sein. Oder giebt es etwa eine Oxydationsstufe des Wasserstoffes, in welcher sich noch mehr Sauerstoff, als in Wasserstoffhyperoxyd befindet? Ist vielleicht diese Verbindung ein zusammengesetzter Salzbildner, und dürften wohl selbst Chlor, Brom, Jod und Fluor als analoge Verbindungen betrachtet werden? Wie des Verf. eigene Untersuchungen vor einiger Zeit erwiesen haben, zei-

gen die Hyperoxyde des Mangans, Bleies und Silbers, und wahrscheinlich diejenigen der übrigen Metalle ganz dasselbe Volta'sche Verhalten, wie Chlor und Brom; beide Klassen von Körpern sind im hohen Grade elektro-negativ. Deutet nicht auch diese Thatsache auf eine Aehnlichkeit ihrer chemischen Constitution hin? Nach dem dermaligen Stande unseres chemischen Wissens dürfen wir aber noch nicht von der Zusammengesetztheit des Chlors etc. reden.

In dem Wasser (und der Luft) scheint nun auch eine Verbindung dieses neuen Stoffes (Ozon) mit Wasserstoff, oder einem davon nicht leicht zu unterscheidenden Körper, vorhanden zu sein.

Dass der riechende Stoff nur dann sich entbindet, wenn die positive Elektrode Platin oder Gold ist, hat denselben Grund, warum der Sauerstoff nur an diesen Metallen zur Entwicklung kommt. Die Thatsache, dass erhitztes gesäuertes Wasser den eigenthümlichen Geruch selbst bei Anwendung von Gold oder Platin nicht entbindet, muss daraus erklärt werden, dass diese Metalle sich bei höherer Temperatur mit dem in Rede stehenden Anion verbinden. Dass Eisen- oder Zinnoxydulsalze das Auftreten des riechenden Gases verhindern, erklärt sich so: das Oxydul verbindet sich mit dem Sauerstoff des Wassers, das riechende Princip mit dem Wasserstoff des Wassers. Die Anwesenheit von salpetriger Säure übt die gleiche Wirkung wie die Oxydulsalze aus. Warum erhitztes Platin oder Gold sich nicht polarisirt, oder warum die polarisirten Metalle durch Erhitzung depolarisirt werden, wird begreiflich, wenn man annimmt, in beiden Fällen verbinde sich das riechende Princip mit Platin und Gold. Bei andern Anlässen hat sich der Verf. dahin ausgesprochen, dass er die Ursache der Verbindungen, welche Metalle unter gewissen Umständen in ihrem Volta'schen Verhalten zu erleiden scheinen, nicht in Modificationen dieser Metalle selbst sucht, sondern in Stoffen, die sich auf jenen abgelagert haben. Wenn z. B. Platin in einer Wasserstoffgasatmosphäre positiv, in Chlor- oder Bromgas negativ sich polarisirt, so erleidet hierbei das Metall an und für sich keine Veränderung irgend einer Art; es ist die Wasserstoff- oder Chlorhülle, in welcher der Sitz der elektromotorischen Kraft sich befindet, und nicht im Metall. Auf eine gleiche Weise verhält es sich nun auch mit der vom Gold und Platin in einer Atmophäre unseres riechenden Stoffes erlangten negativen Polarität. Dieses Princip bildet um die Metalle herum eine unendlich dünne, an ihnen nur auf eine mechanische Weise haftende Schicht. Diese wirkt bei geschlossener Kette chlorartig auf das Wasser ein, und in Folge dieser Reaction des riechenden Stoffes auf das Wasser muss ein Strom entstehen, zu welchem das sogenannte polarisirte Metall als Kathode sich verhält, d. h. es muss nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch der Physiker das Metall negativ sein.

Was die Depolarisation des Platins oder Goldes betrifft, welche eintritt, wenn diese Metalle in eine Atmosphäre von Wasserstoffgas gehalten werden, so kann dieselbe ihren Grund darin haben, dass letzteres Element, unter den angeführten Umständen, mit der Schicht des riechenden, am Platin haftenden Stoffes sich chemisch verbindet. Indessen ist nicht einmal nöthig, eine solche chemische Vereinigung anzunehmen. Da Wasserstoff das Platin positiv, das riechende Princip das Metall negativ polarisirt, so würde letzteres kein elektromotorisches Vermögen zeigen, wenn ein Gemenge von Wasserstoff und der riechenden Substanz das Platin umgäbe, und wenn jene beiden, auf eine entgegengesetzte Weise polarisirende Elemente in einem gewissen Mengenverhältnisse vorhanden wären.

Dass mit Wasser überzogenes Platin oder Gold in dem riechenden Gase nicht merklich in den negativ-polaren Zustand treten, rührt vielleicht von der äusserst geringen Auflöslichkeit dieser Substanz in Wasser her.

Die kurze Dauer des Stromes, den diese Metalle in ihrem polarisirten Zustande erregen, hat ihren Grund ohne Zweifel in der unendlich dünnen Schicht, welche das riechende Princip um dieselben her bildet.

Damit übrigens über den in dieser Abhandlung besprochenen Gegenstand helles Licht und vollständige Gewissheit komme, ist vor allem nothwendig, dass die riechende Substanz isolirt und in merklicher Menge dargestellt werde. Dieser Zweck lässt sich vor der Hand nur dadurch erreichen, dass man mit Hülfe der bewunderswürdigen Grove'schen Säule Wasser in möglichst grossen Quantitäten elektrolysire. Der hierbei erhaltene Sauerstoff wird gesondert aufgefangen, und das mit ihm vermengte riechende Princip durch geeignete Mittel abgeschieden. Vielleicht eignet sich zu diesem Behufe am besten das Quecksilber. Wäre das Ozon condensirbar, so würde sich dieser Umstand benutzen lassen. Jedenfalls ist aber auch experimentell zu bestimmen, ob sich der Geruch auch bei Elektrolysation des auf synthetischem Wege aus reinem Sauerstoff und Wasserstoff gebildeten Wassers entwickle. *(Pogg. Ann. L. S. 616 — 635.)*

Neue Versuche von Lipowitz und Brandes über die Prüfung der fetten Oele mittels Chlorkalk.

Bekanntlich hatte Buchner die Angabe von Lipowitz nur in Bezug auf Mandelöl bestätigt gefunden. Lipowitz hat wiederholte Versuche mit ganz preiswürdigen, aus Triest bezogenen Baum- und Provenceölen angestellt. Die Oele wurden, wie in den früheren Versuchen, auf acht Theile mit einem Theile Chlorkalk verrieben, wobei zu bemerken ist, dass der Chlorkalk, wenn

er beim Verreiben nicht die Consistenz einer Salbe zeigte, vorher mit einigen Tropfen Wasser versetzt wurde. Die Versuche geschahen bei gewöhnlicher Stubentemperatur.

Bei den Provenceölen erfolgten die Absonderungen, wie in der früheren Abhandlung angegeben, und bestätigten dasselbe einige Collegen, welche gleichfalls mit Provenceöl den Versuch gemacht hatten.

Beim jetzt untersuchten Baumöl, verschiedene Sorten, konnte aber keine gefunden werden, die in kurzer Zeit eine Oelabsonderung zeigte, welche erst den anderen Tag ein Viertel und Drittel des Oels betrug. Dieses Resultat stimmt mit dem vorjährigen keineswegs überein, und wäre der Grund wohl in dem Alter und der Absorption von Sauerstoff zu suchen.

Rapsöl, gereinigtes, zeigte bei mehrfach gemachten Proben den andern Tag eine deutliche Oelabsonderung, die in einigen Tagen über ein Viertel des Ganzen betrug.

Nach diesen so verschiedenen Resultaten, welche bei verschiedenen Versuchen gewonnen sind, scheint es, als müsse eine Untersuchung der Art mit an der Quelle selbst gewonnenem Oel, dessen Alter bekannt ist, vorgenommen werden, um dieses *Qui pro quo* zu erklären. Nicht immer ist das von Ort und Stelle Bezogene das Beste, wie es die Praxis häufig lehrt. Provenceöl dürfte wohl überhaupt am Produktionsorte keine Verfälschung erleiden, da der Geschmack bei Kennern nicht leicht zu täuschen ist, und doch die Reinheit und Milde des Geschmacks auf unserm Markte den Preis des Oels bestimmt. Eben so wenig wird ein altes Provenceöl sich dem Geschmack empfehlen. Das einzige zur Verfälschung taugliche, vermöge seiner Billigkeit und Geschmacklosigkeit brauchbare Oel wäre Mohnöl, welches aber bei $\frac{1}{16}$ Zusatz mit der Chlorkalkprobe verdickt wird, aber da, wo Provenceöl gewonnen wird, gewiss eben so theuer wie dieses ist. Woher es nun kommt, dass die Proben des Hrn. Buchner sen. beim Provenceöl mit dem Chlorkalk sich nicht bestätigten, scheint darnach nicht in dem Alter des Provenceöls, sondern in einer Beimengung von einem andern Oel zu liegen.

Beim Baumöl, welches durch den eigenthümlichen Geruch und Geschmack und Alter leicht Vermischungen, z. B. mit gereinigtem Rapsöl, zulässt, wodurch der Geruch fast noch verbessert wird und dem Geschmacke seine Eigenthümlichkeit nicht genommen wird, dürfte eine Verfälschung viel häufiger vorkommen, und daher denn auch wohl die Möglichkeit, dass die Chlorkalkprobe bei einem solchen Oele sich nicht bewährt, selbst das Erstarrungsvermögen durch Beimengungen von ein Achtel und ein Viertel andern Oels nicht viel verändert wird. Eben so können auch stearinhaltige Fette das Erstarrungsvermögen noch erhöhen.

Gern giebt der Verf. zu, dass das Alter einen bedeutenden Einfluss bei der Anwendung der Chlorkalkprobe ausübt; indem ein über ein Jahr altes Mandelöl schon langsamer die Chlorkalkprobe sedimentirte. Es dürfte sonach aber auch, besonders beim Provenceöl, der Schluss zu machen sein, sobald sich die Chlorkalkprobe nicht bewährt, dass das Oel bereits alt sei.

R. Brandes hat seinerseits ebenfalls Versuche mit der Lipowitz'schen Methode angestellt. Es wurde Mandelöl, Baumöl, Provenceöl, Mohnöl, Rüböl, Leinöl, Ricinusöl, eine Mischung von 3 Theilen Provenceöl und 1 Th. Mohnöl, und eine Mischung von 3 Th. Mandelöl und 1 Th. Mohnöl, von jedem der Oele 8 Theile mit 1 Theil Chlorkalk angerieben und in passenden Gläsern hingestellt. Die dicken linimentartigen Mischungen zeigten nach 4 Stunden folgendes Verhalten:

Beim Mandelöl hatte sich eine kleine farblose durchsichtige Schicht gebildet, die den dritten Theil des Ganzen betrug, nach 24 Stunden war nur die Hälfte der untern Schicht noch weiss, undurchsichtig, linimentartig. Das Gemisch von Mandelöl und Mohnöl unterschied sich vom reinen Mandelöl nur dadurch, dass es sich weniger trennte, und nach 18 Stunden der klare Theil erst ein Drittel des Ganzen betrug.

Provenceöl und das Gemisch von Provenceöl und Mohnöl zeigten keine merklichen Unterschiede, nach 18 Stunden stellten beide noch homogene linimentartige Flüssigkeiten dar, auf denen sich durchaus keine klare Schicht gebildet hatte, beide hatten ungefähr Syrupsconsistenz, liessen sich leicht giessen.

Baumöl bildete ein so dickes Gemenge, dass nach 18 Stunden sich nichts darauf abgesondert hatte, das Gemenge war nicht mehr flüssig, sondern fast salbenartig.

Mohnöl, Rüböl, Ricinusöl und Leinöl zeigten nach 18 Stunden noch eine homogene linimentartige Beschaffenheit, wie das Provenceöl, es hatte sich keine klare Schicht abgeschieden. Die Farbe der Linimente von Mohnöl, Rüböl und Provenceöl war weiss, die des Leinöls schmutzig-gelb, die des Baumöls schmutzig-weiss. Der eigenthümliche Geruch des Mohnöls, Baumöls, Rüböls und Leinöls war nicht zerstört. Die vorbemerkten Proben wurden mit gleichen Raumtheilen Wasser vermischt und nach Umschütteln hingestellt. Sie boten jetzt wenige Unterschiede dar. Nur beim Mandelöl hatte sich das Wasser bald wieder abgeschieden, so dass das Liniment auf demselben schwamm, beim Mohnöl, Ricinusöl und Rüböl erfolgte diese Scheidung nicht. Beim Leinöl war eine dicke homogene Mischung entstanden von einer weichen salbenartigen Consistenz. Bei Provenceöl und Baumöl hing die Masse fest an den Wänden des Gefässes, und das Wasser hatte sich nicht damit verbunden. Nach 24 Stunden waren die Linimente von

Mohnöl, Rüböl und Leinöl ebenfalls so dick geworden, dass sie homogene Salben darstellten, in welchen sich mehr oder weniger Wasser abgesondert hatte.

Diese Resultate sind denen von Buchner conform und zeigen, dass das Mandelöl gegen Chlorkalk unter den angezeigten Verhältnissen sich anders verhält, wie die übrigen fetten Oele, und dass es namentlich vom Mohnöl dadurch unterschieden werden kann, und selbst Vermischungen desselben mit Mohnöl sich dadurch erkennen lassen. Bei dieser Prüfung ist es aber unerlässlich, einen vergleichenden Versuch mit reinem Mandelöl anzustellen. In Betreff des Baumöls aber lässt sich diese Probe nicht anwenden.

Hr. Apoth. Heynemann jun. in Lemgo will bei der Prüfung des Verhaltens der fetten Oele zum Chlorkalk ebenfalls gefunden haben, dass das Baumöl ein weit dickeres Liniment bilde, als das Rüböl. Er hatte diese Oele auch mit gleichen Theilen Chlorwasser behandelt, und dabei bemerkt, dass das Rüböl damit eine dicke linimentartige Mischung bilde, ähnlich dem Eiweiss, das im Begriff ist zu coaguliren, während dieses nicht beim Baumöl der Fall ist, welches nach einiger Zeit über dem Chlorwasser sich wieder absondert. Brandes hat die oben bemerkten Oele ebenfalls mit Chlorwasser geprüft, aber bei allen keinen Unterschied gefunden. Die Oele setzten sich nach einiger Zeit über dem Chlorwasser wieder ab, nur etwas dickflüssiger und trübe, was sich auch nach 24 Stunden nicht verlor. Eine Ausnahme machte das Mohnöl, welches (nicht das Rüböl) ein dickiges Liniment bildete, in welchem nach ruhigem Stehen unten eine kleine Schicht klares Wasser sich bildete, und wie das Oel von oben an sich klärte, eine weissliche dickliche gallertartige schlüpfrige Masse sich absonderte, welche Verbindung sich zu Boden senkte. *(Arch. der Pharm. XXIV. S.* 107—112.)

H. Wackenroder über qualitative und quantitative Bestimmung des Jods im Leberthran.

Die Verseifung des Fettes und die Einäscherung der Seife u. s. w., wie sie zuerst zur vollkommenen Bestätigung der Entdeckung des Herrn Hopfer de l'Orme von Hansmann in dem Laboratorium des pharmaceutisch-chemischen Instituts vorgenommen worden sind, gewähren bei nicht allzugrossem Aufwande von Zeit und Mühe die nöthige Präcision und Sicherheit einer guten analytischen Methode. Bei den ersten, von Hansmann angestellten Prüfungen wurde namentlich aus dem Grunde, gegen jede mögliche Einmengung von Jod gesichert zu sein, Aetznatron angewendet. Der entgegengesetzten Meinung L. Gmelin's kann W. in Bezug auf das bei uns

im Handel vorkommende kohlensaure Natron keineswegs beipflichten. Inzwischen wurden die späteren Versuche mittels kaustischen Kali's aus *sal tartari*, übrigens aber ohne wesentliche Abänderung angestellt.

Man braucht nur 1—2 Loth des Thranes in einer Porcellanschale zu erwärmen mit so viel reinem ätzenden Kali oder Natron, bis sich eine Seife gebildet hat. Man erhitzt diese so lange, bis sie möglichst trocken und bröcklich geworden ist, oder auch etwas schwärzlich erscheint. Sie wird nun successive eingetragen in einen schwach erhitzten Platintiegel, dessen Stelle aber auch wohl ein irdener Tiegel vertreten könnte. Nach bewirkter Verkohlung der Seife lässt man den Rückstand noch eine Weile im geöffneten Tiegel schwach glühen, weil sehr leicht etwas Empyreuma in der Kohle zurückbleibt und den Versuch stört. Die Kohle zieht man mit hinreichendem Wasser aus, dampft die wasserklare Flüssigkeit bis zum kleinen Volumen und dann unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak bis fast zur Trockenheit ab. Das rückständige Alkali wird also einfach oder auch zum Theil anderthalb kohlensaures Alkali sein, aus welchem die beigemengte kleine Menge von Jodkalium oder Jodnatrium vermittels der drei- bis vierfachen Menge Alkohols von 84 p. c. in der Kälte leicht ausgezogen werden kann, am leichtesten, wenn man das Salz in einem verstopften Glase mit dem Spiritus schüttelt und nachher klar abgiesst. Das kohlensaure Natron erleichtert das Ausziehen, weil es nicht zerfliesst. Der Weingeist hinterlässt beim Verdampfen in einer Porcellanschale das Jodkalium oder Jodnatrium, gewöhnlich mit etwas Chlormetall oder auch kohlensaurem Alkali gnmischt, das man auf bekannte Weise auf Jod prüft.

Das ausgezogene Jodmetall beträgt immer um so weniger, je kleiner die angewandte Menge des Leberthrans war. Inzwischen wurde mehrere Male nur die Hälfte dieses jodhaltigen Salzrückstandes von 18,0 Grm. Leberthran verbraucht, um darin das Jod so entschieden nachzuweisen, als nur verlangt werden kann. W. bedient sich dazu einer Reductionsröhre, welche sich in seiner *Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse*, p. 369, beschrieben findet. Die Röhre ist ungefähr 4 Zoll lang und von der Dicke einer Schwanenfeder. Etwa einen Zoll vom offnen Ende entfernt ist sie bis zur Stärke einer Stricknadel durch Ausziehen verengt, und oben schräg abgebrochen. In die Röhre bringt man das trockne Salz, in welchem man Jodkalium oder Jodnatrium vermuthet, und giesst alsdann ein paar Tropfen concentrirte Schwefelsäure hinein. Da die Säure in dem engen Theile der Röhre hängen bleibt, so hat man Zeit, die Röhre mit einem steifen Kleister aus Weizenstärkmehl, welcher seiner weissen Farbe wegen vorzuziehen ist, so zu verschliessen, dass die entwickelt werdenden Gase nur einen Ausweg durch den Kleister hindurch finden können. Erwärmt

man nun den untern Theil der Röhre ganz wenig, z. B. mit der Hand, so tritt etwas Luft durch die Schwefelsäure, und diese fliesst nun, so wie die Spannung der eingeschlossenen Luft nachlässt, herab. Es ist klar, dass auch die kleinste Menge von producirtem Jod mit dem Amylumkleister am vordern Ende der Röhre in Berührung kommen muss, wenn man den untern Theil derselben schwach erhitzt. Diese Erhitzung ist aber nicht einmal nöthig, und stellt man die Röhre nur in schräger Lage 24 Stunden lang hin, so wird der untere Theil des Amylums noch intensiv blau gefärbt, wenn auch nur ausserordentlich wenig Jod in dem eingebrachten Salze vorhanden war. Auch bleibt die blaue Farbe mehrere Tage lang unverändert. — Uebrigens kann man auch aus jodsauren Alkalien auf dieselbe Weise jede kleine Menge von Jod reduciren. Man braucht nur das jodsaure Salz mit concentrirter Salzsäure nebst einem Tropfen Quecksilber, oder mit concentrirter Schwefelsäure nebst etwas gepülvertem Eisenhammerschlag in der Reductionsröhre zu erhitzen. Das Amylum färbt sich leicht blau, wenn auch die Dämpfe des Jods an sich kaum mehr wahrnehmbar sind.

Ist die Röhre einige Zoll länger, als angegeben worden, so condensirt sich das Jodgas zu früh und gelangt nicht leicht zu dem Amylum. In diesem Falle braucht man nur ein Körnchen kohlensaures Kali oder auch Chlorkalium mit in die Röhre einzutragen. Die daraus entwickelten Gasarten führen dann das Jodgas mit zum Kleister hinauf und beschleunigen so die Reaction. Mengt man das zu prüfende Salz vor dem Eintragen in die Röhre mit etwas Braunstein, so erfolgt die Reduction des Jods freilich schneller, aber sie wird, wenn zugleich ein Chlormetall vorhanden ist, wie z. B. in dem Salze von der Einäscherung der Leberthranseife, geschwächt oder gar aufgehoben durch das gleichzeitig entwickelte Chlor. Das Amylum färbt sich nun violett oder vorübergehend blau, und das Resultat wird unsicher.

So oft auch der hellbraune Leberthran im Jenaer Laboratorium auf die angeführte Weise untersucht worden ist, selbst von noch minder geübten Anfängern, so oft ist darin auch das Jod nachgewiesen worden. Weisse Sorten des Thrans haben wir bis jetzt nur eine geprüft, diese aber nicht-jodhaltig gefunden. Indessen theilte ihm Herr Apotheker Haenert zu Buttstedt mit, dass er von einem Leipziger Handlungshause auch einen weissen Leberthran erhalten habe, der sich stark jodhaltig zeige.

Wie leicht die Entdeckung des Jods im Leberthran auch ist, so schwierig ist doch die quantitative Bestimmung des Jods darin, so lange die Verseifung des Fettes und die Verkohlung der Seife das einzige Mittel ist, das Jod aus seiner Verbindung mit dem Fette zu setzen. Grössere Quantitäten des Fettes machen den Versuch sehr beschwerlich, und kleinere enthalten so wenig Jod, dass unbedeutende und unvermeidliche Gewichtsdifferenzen einen

grossen Einfluss auf die Bestimmung des Jods ausüben. Der Verf. hat immer nur 30,0 Grm. des Thranes angewendet.

Das Verfahren war das oben bei der qualitativen Analyse angegebene. Es wurde sorgfältig jede Einmengung von Chlorkalium oder Chlornatrium vermieden, und daher ganz reines aus *sal tartari* bereitetes Aetzkali zur Verseifung angewendet. Der weingeistige Auszug aus dem von der Verkohlung der Seife erhaltenen Salze wurde bis zur Verflüchtigung des Weingeistes abgedampft, wieder mit Wasser vermischt und nun mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Ein kleiner Zusatz von Salpetersäure nahm die geringe Menge von entstandenem kohlensauren Silberoxyd hinweg, und überschüssiges Ammoniak das Chlorsilber und Bromsilber, welche ebenfalls aus dem Chlor und Brom des Fettes entstanden sein konnten. Der schwach gelbliche oder weisse Niederschlag von Jodsilber wurde auf einem vorher ausgelaugten Filter gesammelt, vollkommen ausgewaschen und stark ausgetrocknet. Einem Irrthum im Wägen zu begegnen, war das Filtrum in ein gleichschweres Gegenfiltrum gesteckt worden. Auf diese Weise erhielt man aus 30,0 Grm. hellbraunen Leberthran 0,018 Grm. Jodsilber, und aus einer gleichen Menge eines andern Thranes 0,009 Grm., was für den ersten Fall 0,324 p. c. und für den zweiten Fall 0,162 p. c. Jod in 100 Theilen des Leberthranes ausmacht. *(Arch. der Pharm. XXIV. S.* 145—151.)

Versuche über Entfärbung des Mandelöls und anderer Oele durch Thierkohle, von R. Brandes.

Kaltgepresstes Mandelöl wurde durch Thierkohle filtrirt. Es lief vollkommen hell ab, hatte im Ansehen bedeutend gewonnen, und nur noch einen kaum wahrnehmbaren Stich ins Gelbliche.

In der Erwartung, dass Mandeln, die vor dem Auspressen enthülset waren, ein völlig farbloses Oel lieferten, wurde aus solchen Mandeln das Oel kalt ausgepresst, und ein Theil desselben durch Kohle filtrirt. Dieses Oel war aber genau von derselben Beschaffenheit, wie das aus nicht enthülseten Mandeln bereitete und durch Kohle filtrirte.

Es wurde jetzt kaltgepresstes Mandelöl mit $\frac{1}{8}$ seines Gewichts Thierkohle einige Stunden in Digestion gestellt und darauf filtrirt. Das jetzt erhaltene Oel war von dem reinsten Wasser an Farblosigkeit und Durchsichtigkeit nicht zu unterscheiden. Man stellte denselben Versuch mit dem aus enthülseten Mandeln dargestellten Oele an; es gab ein Produkt, welches vor dem aus unenthülseten Mandeln nichts voraus hatte.

Ungereinigtes und gereinigtes Rüböl, Leinöl, Baumöl und Leberthran

wurden auf dieselbe Weise behandelt, wie beim Mandelöl angegeben ist. Nur das Baumöl hatte eine etwas hellere Farbe angenommen, alle übrigen Oele waren fast unverändert geblieben, und wurden auch selbst durch Kochen mit der Kohle nicht entfärbt. *(Arch. der Pharm. XXIV. S.* 181 — 182.)

Christison über den Alkoholgehalt einiger Weine.

Die bei den Versuchen des Verf. angewendete analytische Methode war die Destillation, welche so geleitet wurde, dass fast aller Weingeist und alles Wasser überdestillirt wurden, ohne Spuren von Empyreuma und ohne einen grösseren Verlust als 2 — 6 Grm. auf 2,000. Aus der Quantität und dem spec. Gewicht des Weingeistes wurde das Gewicht von absolutem Alkohol von 793,9 spec. Gew., und das Volum von rectificirtem Weingeist von 920 spec. Gew., nach den Richter'schen Tafeln, welche auf die von Gilpin basirt sind, berechnet. Der Verf. wurde zu dem allgemeinen Schluss geführt, dass der Alkoholgehalt gewisser Weine von einigen Experimentatoren zu hoch angenommen sei. Die erste Columne giebt das Verhältniss von absolutem Alkohol in 100 Gewichtstheilen Wein an, die zweite aber das Verhältniss von rectificirtem Weingeist in Volumprocenten.

Porto, schwacher		14,97	—	30,56
„ Mittel von 7 Weinen		16,20	—	33,91
„ starker		17,10	—	37,27
„ weisser		14,97	—	31,31
Sherry, schwacher		13,98	—	30,84
„ Mittel von 13 Weinen, mit Ausnahme solcher, die lange in Kellern waren		15,37	—	33,59
„ starker		16,17	—	35,12
„ Mittel von 9, lange in ostindischen Kellern aufbewahrten Weinen		14,72	—	32,30
Madre da Xéres		16,90	—	37,06
Madeira, lange in ostindischen Kellern aufbewahrt	stark	14,09	—	30,80
	schwach	16,90	—	36,18
Tenériffa, lange in Calcutta eingekellert		13,64	—	30,21
Cercial		15,45	—	33,65
Lisbonne sec		16,14	—	34,71
Shiraz		12,95	—	28,30
Amontillado		12,63	—	27,60
Claret, 1811		7,72	—	16,95
Chateau-Latour, 1815		7,78	—	17,06

Rosan, 1825	7,61	—	16,74
Claret ordin., beste Sorte, gewöhnlicher Wein	8,99	—	18,96
Rivesaltes	9,31	—	22,35
Malmsey	12,86	—	28,37
Rüdesheimer, beste Sorte	8,40	—	18,44
„ gewöhnliche Sorte	6,90	—	15,19
Hambacher, beste Sorte	7,35	—	16,15
Ale de Gile, von Edinburg, vor dem Abziehen in Bouteillen	5,70	—	12,60
„ „ nach zweijährigem Liegen in Bouteillen	6,06	—	13,40
Porter, bester von London, nach viermonatl. Aufbewahren in Bouteillen	5,36	—	11,91.

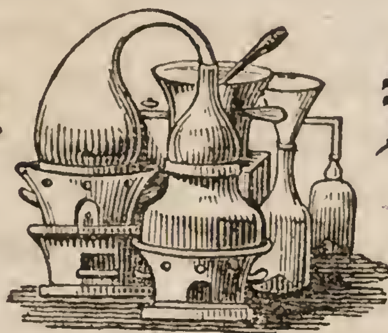
Der Verf. bemerkt noch, ausser den allgemeinen Schlüssen, die man aus dieser Tafel ziehen kann, dass der Alkoholgehalt von verschiedenen Proben derselben Sorte Wein nicht in der geringsten Beziehung zu ihrem commerziellen Werth stehe, und sehr oft von dem differire, welchen ein erfahrener Weinkenner durch Kosten schätze. Er macht darauf einige Bemerkungen hinsichtlich des Einflusses der verschiedenen Aufbewahrungsarten auf den Alkoholgehalt der Weine, und namentlich der bei dem Sherry, Madeira und andern befolgten Methode, welche in der langsamen Verdampfung in dem Keller eine gewisse Zahl von Jahren hindurch besteht, namentlich in den heissen Klimaten. Aus den hierüber unternommenen und theilweise schon beendigten Versuchen schliesst Christison, dass bei einer mässigen Anzahl von Jahren das Verhältniss an Alkohol in dem Wein zunimmt, dass es aber darauf abnehme, und dass der Wein bei dem Zeitpunkt, wo er anfängt an Alkohol schwächer zu werden, wahrscheinlich auch aufhört an Bouquet zu gewinnen. (*Annal. der Pharm. XXXVII. S.* 125—128.)

Kleinere Mittheilungen.

Hydrarg. sulphur. nigrum der baierischen Pharmacopoe, durch Schmelzen der Ingredienzien bereitet, giebt nach Herberger ein nach jedem Darstellungsakte verschieden ausfallendes Präparat, weil man die hierbei auftretenden Einflüsse nicht vollkommen in seiner Gewalt hat. Ein also dargestellter *Aethiops mineralis* zeigte nach tagelangem Reiben, selbst unter etwas Schwefelzusatz, weder die Gleichförmigkeit, noch die Sammetschwärze des nach der preussischen Pharmacopoe gewonnenen, übrigens bestimmt anders gearteten und wohl auch anders wirkenden Präparates. (*Jahrb. für prakt. Pharm.* 1840. *S.* 98.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



9. Januar 1841. №. 2.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Henrici über die Depression des Nullpunktes der Quecksilberthermometer.

Ungeachtet der grossen Sorgfalt und Mühe, welche in neuerer Zeit namentlich Egen, Bessel und Rudberg auf die Vervollkommnung des Quecksilberthermometers verwendet haben, ist dasselbe doch immer noch mit einem Fehler behaftet, der es sehr unwahrscheinlich macht, dass es viele Thermometer geben möge, deren Genauigkeit wirklich eine solche ist, als denselben zugeschrieben worden. Egen hat zuerst auf die keineswegs unbedeutende Depression des Nullpunkts aufmerksam gemacht, welche bei allen Thermometern durch eine beträchtlichere Temperaturerhöhung derselben bewirkt wird. Da indessen Egen nur die Wirkungen der Siedwärme (mit einer einzigen Ausnahme) an seinen Thermometern beobachtet hat, so schien es nicht überflüssig, solche Beobachtungen einmal mit einer niederen Temperatur anzufangen, und sodann bis zur Siedwärme fortzuführen. Der Verf. hat dieses am 12. Jan. 1838 mit einem feinen Thermometer von Loos in Darmstadt ausgeführt, und folgende Resultate erhalten:

Erwärmung.	Stand im Schnee.
50° C.	0°,0 C.
60	— 0,1
80	— 0,25
90	— 0,4
100	— 0,6

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass die Depressionen des Nullpunkts den Erwärmungen nichts weniger als proportional gewesen sind, dass sie vielmehr erst in höherer Temperatur begannen, und sodann in grösserem Verhältniss als die Temperaturen zugenommen haben. Eine Erkältung des Thermometers vermittels Schwefeläther unmittelbar nach dem letzten Versuche bis auf — 30° C. veränderte die vorhandene Depression nicht, aber am folgenden 2. März betrug dieselbe nur noch 0°,1. Egen hat durch zahlreiche Beobachtungen nachgewiesen, dass die in Rede stehende Depression sich allmälig wieder verliert, und dass diese nachfolgende Erhöhung des Nullpunkts ganz unabhängig von der andern sehr langsam erfolgenden Erhöhung desselben vor sich geht, welche wahrscheinlich dem Einflusse des Luftdrucks auf luftleere Thermometer zugeschrieben werden muss. Der Verf. selbst besitzt ein luftvolles, jedoch verschlossenes und deshalb mit einem kleinen Luftbehälter am oberen Ende der Röhre versehenes Thermometer von Loos, welches, da dessen Skale nur bis zu + 30° C. hinaufreicht, niemals der Siedwärme ausgesetzt worden ist, und dessen Nullpunkt binnen der nach der Graduirung desselben verflossenen mehr als drei Jahre keine Veränderung erlitten hat, was daher die bezeichnete Wirkung des Luftdrucks bestätigt.

Aus dem Obigen ergiebt sich das unerfreuliche Resultat, dass die in Rede stehende Unrichtigkeit der Quecksilberthermometer, welche wohl einer unregelmässigen Ausdehnung der Thermometerkugeln in höheren Temperaturen zugeschrieben werden muss, durch eine entsprechende Fixirung der festen Skalenpunkte nicht beseitigt werden kann, dass mithin Egen's hierauf gerichtete Vorschrift nicht zum Ziele führt. Am sichersten dürfte Egen's Vorschlag, das Quecksilbergefäss aus Platin zu verfertigen, zum Ziele führen, wenn derselbe nämlich ausführbar sein sollte, was, wenn dem Behälter eine cylindrische Form gegeben würde, nicht unmöglich zu sein scheint.

Sollte es nicht gelingen, von dem bezeichneten Fehler völlig freie Thermometer herzustellen, so würde, um denselben wenigstens möglichst zu vermindern, kaum etwas Anderes zu thun übrig bleiben, als bei der Graduirung der Thermometer zuerst den Siedpunkt derselben, und unmittelbar nach diesem den Nullpunkt zu bestimmen, sodann aber vor einer jeden wichtigeren Anwendung der Thermometer dieselben jedesmal auf 100° C. zu erwärmen, um sie dadurch wieder in ihren ursprünglichen Zustand zu versetzen. Auch hierbei würde es jedoch noch erforderlich bleiben, von Zeit zu Zeit den Nullpunkt der Thermometer zu berichtigen, um die allmälige, in Folge des Luftdrucks eintretende Erhöhung desselben unschädlich zu machen, was sich am bequemsten durch verrückbare Skalen ausführen lässt. Will man dieser Correction überhoben sein, so muss man die Graduirung der Thermometer erst einige Jahre nach ihrer Füllung vornehmen, oder, der oben angeführten

Erfahrung zufolge, die Thermometer nicht luftleer machen, sondern dieselben am obern Ende der Röhre (welche zu dem Zwecke wohl ein wenig länger, als gewöhnlich geschieht, genommen werden müsste) mit einem geschlossenen Luftbehälter von angemessener Grösse versehen. Beim Zuschmelzen solcher Luftbehälter wird die darin enthaltene Luft sich von selbst so viel ausdehnen, dass sie späterhin bei mässigen Erwärmungen dem Zerspringen nicht ausgesetzt sind; andererseits aber wird eine mässige Verschiedenheit im Drucke der eingeschlossenen und der äusseren Luft die Erreichung des beabsichtigten Zweckes nicht hindern.

Das vorhin vorgeschlagene Correctionsmittel wird übrigens nicht in allen Fällen den angegebenen Zweck erfüllen, da EGEN's Untersuchungen es leider ausser Zweifel gesetzt haben, dass die durch Erwärmung der Thermometer bewirkte Depression ihres Nullpunkts sehr wesentlich von der Geschwindigkeit der Abkühlung derselben abhängt. Je geringer dieselbe ist, desto geringer fällt auch die fragliche Depression aus, und nur bei einer raschen Abkühlung erlangt sie ihre volle Grösse. Bei sehr langsamen Abkühlungen verbirgt sich also der Fehler mehr oder weniger.

Da man bei Thermometern, deren Skalen nicht über 50° C. hinausreichen, vor der hier besprochenen Fehlerquelle ziemlich sicher sein wird, so kommt es bei dieser nur auf eine vollkommen richtige Feststellung der Hauptskalenpunkte an, welche mit Hülfe eines nach der angegebenen Methode graduirten Thermometers zu erreichen sein dürfte. Auf diese Weise würde man sich daher wenigstens für die bei weitem zahlreichsten der vorkommenden Temperaturbestimmungen zuverlässige Thermometer verschaffen können.

Die im Vorigen enthaltenen Bemerkungen führen zu der Frage, ob es möglich sei, die Ausdehnungsgrösse der Luft für das Temperaturintervall von 0° bis 100° C., mittels gläserner Behälter mit vollkommener Genauigkeit zu bestimmen, oder ob nicht vielmehr die unregelmässige Ausdehnung des Glases, welche schon bei sehr mässigen Erwärmungen beginnt, einen merklichen Einfluss auf die Resultate der mit gläsernen Behältern zu jenem Zwecke ausgeführten Versuche ausüben möge? Es ist wohl kaum glaublich, dass die beträchtliche Differenz unter den von GAY-LUSSAC und RUDBERG ermittelten Luftausdehnungscoëfficienten in Beobachtungsfehlern des einen von diesen beiden ausgezeichnet sorgfältigen Experimentatoren oder gar beide sollte begründet sein können. Neue, mit metallenen Gefässen auszuführende Versuche über den fraglichen Gegenstand scheinen daher äusserst wünschenswerth zu sein. *(POGG. Ann. L. S. 251 — 255.)*

Die wachsartige Substanz des Zuckerrohrs (*Cerosia*), nach AVEQUIN und DUMAS.

Diese, in gewissen Beziehungen dem Myrica-Wachse, in andern dem Aethal ähnliche Substanz bedeckt die Rindenoberfläche des ganzen Rohres, besonders der violetten Varietät, und die stengelumfassende Basis der Blätter in Form eines bläulich-weissen, durch Schaben mit einem Messer leicht zu entfernenden Staubes. Das gestreifte Zuckerrohr liefert weniger, als das violette, das Rohr von Otahaiti noch weniger, und am creolischen Zuckerrohr findet sich nur unter jedem Knoten ein wenig. Die Menge der wachsartigen Substanz steht also im umgekehrten Verhältnisse der Brauchbarkeit des Zuckerrohrs zur Zuckerfabrikation.

Die durch Abkratzen gewonnene rohe Substanz wurde in kaltem Alkohol von 35—36° macerirt, um das violette Chlorophyll zu entfernen, und dann in kochendem Alkohol von 36° aufgelöst, die Lösung filtrirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand im Wasserbade umgeschmolzen. Man hat dann eine weisse, in Wasser und kaltem Alkohol von 36° unlösliche, in kochendem Alkohol völlig lösliche, und damit eine beim Erkalten sich wie alkoholische Seifenlösung verhaltende Flüssigkeit liefernde Substanz. 1 Unze Alkohol von 36° gelatinirt schon durch 4 Gran der Substanz wie Opodeldoc. In kaltem Aether löst sich die Substanz gar nicht, in heissem nur wenig; beim Erkalten scheiden sich körnige Krystalle ab. Die Substanz ist sehr hart, von ebnem Bruche, leicht in ein weisses Pulver zu verwandeln. Mittels eines Drahtes verbrannt, brennt sie hell wie Wallrath. Bei 82° C. schmilzt sie und erstarrt bei 80° wieder. Spec. Gewicht = 0,961 bei 10°. Die Substanz hat keinen Geruch; an der Luft hält sie sich unverändert. Alkalien wirken nur wenig darauf ein. — Wenn man sie im Wasserbade in einer Porcellanschale schmilzt, langsam erkalten lässt, nach einiger Zeit die erstarrte Rinde durchbohrt und das noch Flüssige abgiesst, so nimmt man im Innern eine deutliche nadelförmige Krystallisation wahr. Da die angegebenen Eigenschaften eine technische Anwendbarkeit der Substanz versprechen, so werden folgende Notizen nicht uninteressant sein: Durch das Abschaben erhält man ungefähr 1 Gramme der Substanz vom Stengel Zuckerrohr (nämlich 153 Stengel geben 170 Gr. rohe und 154 Gr. durch kalten Alkohol u. s. w. gereinigte Substanz). — Bequemer, als durch das Abschaben, kann man die Substanz auf folgende Weise sammeln: Beim Zerquetschen des Zuckerrohrs zwischen den Walzen löst sich der grösste Theil ab, wird vom Safte mit fortgeführt und sammelt sich in den Behältern auf der Oberfläche an. Erhitzt man den ganzen Saft, ohne Kalkzusatz, zum Kochen, nimmt allen sich bildenden Schaum ab, wäscht diesen dann mit Wasser, nachher

mit verdünntem Weingeist aus, trocknet ihn, behandelt ihn wiederholt mit kaltem Alkohol von 36°, so ist das Ungelöste ebenfalls *Cerosia*, welche durch Auflösen in kochendem Alkohol u. s. w. gereinigt wird. Indessen hält sie auf diese Weise etwas Chlorophyll sehr hartnäckig zurück und bleibt etwas grünlich. 30 Litres Saft von gestreiftem Zuckerrohr (*Canne à rubans*) geben 22,5 Grm. grüne *Cerosia*.

Dumas hat die durch langsame Abkühlung der alkoholischen Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirte Substanz analysirt. Sie bestand aus:

C	81,4	81,2	81,0	81,0	48	=	3600	81,4
H	14,2	14,2	14,0	14,2	100	=	625	14,1
O	4,4	4,6	5,0	4,8	2	=	200	4,5
	100,0	100,0	100,0	100,0			4425	100,0

Die Substanz ist also = $C_{48}\ H_{100}\ O_2$, oder $C_{48}\ H_{96}$, $H_2\ O_2$, oder $C_{48}\ H_{98}\ O$, $H_2\ O$, was eine dem Aethal analoge Zusammensetzung wäre. — (Das Resultat der Analyse kommt in Bezug auf den Kohlenstoff auch völlig mit dem Cerain nach Hess überein. *D. Red.*) Die letzte der oben angeführten Analysen ist mit einer Portion angestellt, welche man mit kochender concentrirter Kalilauge behandelt hatte. Diese war demnach ohne Wirkung gewesen. (*Annales de Chim. et de Phys. LXXV.* 1840. *Oct. p.* 218 — 223.)

Untersuchung des getrockneten und des ausgepressten Zuckerrohrs von Guadeloupe, von O. Hervy.

Die folgenden Untersuchungen stellen besonders das höchst ungenügende Extractionsverfahren der Colonien in klares Licht, und zeigen, wie es wohl vortheilhafter sein würde, das getrocknete Zuckerrohr nach Europa zu verschiffen und hier zu verarbeiten.

Die vom Verf. untersuchten Proben von Zuckerrohr wurden zu Guadeloupe erbaut, No. 1 auf der Plantage des Herrn v. Longchamp, welche tiefen, trocknen und kalkhaltigen Boden mit fruchtbarer Erde enthält, No. 2 auf der Plantage des Hrn. v. Jaubrun, welche magern (aber jährlich gut gedüngten) Boden hat.

No. 1. Das Zuckerrohr war von geringer Dimension, der Länge nach gespalten, besass inwendig eine etwas gelblich-weisse Farbe und war nicht gehörig getrocknet. Bei der Behandlung mit Wasser gab es eine etwas saure Flüssigkeit, welche nach völligem Ausziehen des Zuckerrohrs 58 p. c. des trocknen Zuckerrohrs betrug. Diese 58 p. c. bestanden aus 0,26 von

Extractivstoffen und 0,3 von löslichen Salzen. Die anderen 55 p. c. stellen daher rohen Zucker dar. Dieser Zucker aber ist nicht lauter krystallisirbarer Zucker. Um die organischen Substanzen zu bestimmen, bediente man sich des basisch-essigsauren Bleioxyds, welches in einer bei Behandlung von 10 Gr. Zuckerrohr erhaltenen wässrigen Flüssigkeit einen Niederschlag von 0,0098 Gr. gab. Beim Einäschern gab er 0,0072 Gr. Rückstand. Es waren daher 0,0026 Gr. fremde Substanzen im Zucker. Um die Menge der Melasse zu bestimmen, unterwarf man zuerst das zerkleinerte Zuckerrohr der Wirkung des reinen und siedenden Aethers, welcher eine wachsartige Substanz auflöste, die auch in Alkohol löslich ist.* Dieser Aether liess beim Abdampfen $\frac{1}{100}$ Wachs. Als man nachher absoluten Alkohol auf das Zuckerrohr reagiren liess, so erhielt man nach drei Behandlungen 16 p. c. nicht krystallisirbaren Zucker. Man liess endlich Alkohol von 20° C. und siedenden Alkohol einwirken. Die Flüssigkeiten gaben nach dem Abdampfen 42 p. c. von dem Gewichte des Zuckerrohrs. Unversehrtes Zuckerrohr wurde verbrannt und gab eine Asche, welche aus schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Kalk, Eisenoxyd, Thonerde und Kieselerde bestand.

No. 2. Dieses Zuckerrohr war in schräge Scheiben geschnitten und so bei 60° getrocknet worden. Die trocknen und klingenden Scheiben enthalten dessen ungeachtet 8 p. c. Wasser. Sie sind inwendig weiss. Kaltes Wasser löst 63 p. c. von dem Gewichte des für trocken angenommenen Zuckerrohres auf. Die wässrige Auflösung ist sauer. Der durch Abdampfen erzeugte rohe Zucker lässt beim Glühen 2 p. c. Asche. Es wurde hierauf die Natur und die Menge der anderen Stoffe dieses Zuckerrohres auf dieselbe Weise, wie bei dem Rohre No. 1, bestimmt. Die Asche des Rohres No. 2 enthielt schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron, Chlorkalium, Chlornatrium, Eisenoxyd, Thonerde, Kieselerde, sehr geringe Mengen von Kalk und Magnesia. Von dem vorigen Zuckerrohre unterscheidet es sich besonders durch die grosse Menge der darin enthaltenen Chlorüre.

Ausgepresstes Zuckerrohr No. 1. *A.* Inwendig weiss, trocken und wohlerhalten. Man unterwarf es derselben Behandlung, wie das eben analysirte Zuckerrohr, und bemühte sich, die Veränderung, welche dieses ausgepresste Zuckerrohr darbietet, zu bestimmen. Denn bei diesem versetzen die in der Mühle zerrissenen Behälter des Zuckersaftes den Zucker sowohl während des Trocknens, als während der Ueberfahrt in die zu seiner Veränderung günstigen Umstände. Man wird sogleich bei Untersuchung der verschiedenen Sorten von ausgepresstem Zuckerrohr sehen, dass sie, je reicher sie an Zucker sind, desto grössere Veränderungen erlitten haben. Die Farbe,

* Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

welche sie annehmen, könnte schon mit Bestimmtheit den Grad ihrer Veränderung anzeigen. Der Verf. fand, dass dieses ausgepresste Zuckerrohr auf 20 Th. Zucker 7 Th. Melasse und 13 Th. krystallisirbaren Zucker enthielt. Das Wachs existirt darin in einem weit grössern Verhältniss als in dem Zuckerrohr. Die Menge desselben beträgt $1\frac{1}{2}$ p. c. Dies würde beweisen, dass nach Aussen zu die Zucker erzeugenden Röhren am wenigsten entwickelt sind, so wie man leicht an den ausgezogenen dünnen Scheiben des Zuckerrohres sehen kann, dass Wachs darin vorkommt.

Ausgepresstes Zuckerrohr No 2. *B.* Dieses ist von gelblichweisser Farbe und scheint einem geringern Drucke als das erstere unterworfen zu sein. Es scheint auch eine grössere Veränderung erlitten zu haben. So gab das ausgepresste Zuckerrohr *A* beim Auslaugen eine fast neutrale Flüssigkeit. Die Flüssigkeit von dem ausgepressten Zuckerrohre *B* enthielt freie Säure. Auch enthielt es auf 27 Th. Zucker $14\frac{1}{2}$ Melasse.

C. Das ausgepresste Zuckerrohr *C*, welches von demselben Zuckerrohre herrührte, aber einen etwas sauren Geschmack hatte, scheint in den am meisten veränderten braunen Theilen noch mit Zucker angefüllt zu sein. Diese Theile gaben bei der Analyse bis auf 39 p. c. Zucker, indem 28 — 30 Hunderttheile in Melasse übergegangen waren.

Jedoch ist dieses Zuckerrohr das tägliche Brennmaterial der Colonisten. Sie sieden ihren Zucker mit Zucker, und man wird versucht zu glauben, wenn man den geringsten Druck sieht, dem ihr ausgepresstes Zuckerrohr unterworfen wurde, dass die Arbeiter, vielleicht selbst die Pflanzer, allzusehr fürchten, ihre Mühlen anzuziehen, weil dadurch die Hitzkraft ihres ausgepressten Zuckerrohres vermindert werden würde. Daher enthält das ausgepresste Zuckerrohr, welches, wie man aus der Tabelle der beigefügten Analysen sehen kann, im Mittel 29 — 30 p. c. Zucker enthält, eben so viel, als die Colonisten davon nach Frankreich schicken.

Es sind in der letzten Zeit verschiedene Mittel vorgeschlagen worden, um einen so beträchtlichen Zuckerverlust zu vermeiden. Da aber der Schlendrian sich diesen Verbesserungen zu widersetzen scheint, so ist es wahrscheinlich, dass man in Kurzem nicht den Zucker, sondern das getrocknete Zuckerrohr nach Frankreich einführen wird. Da die Ausziehung des trocknen Rohres einfach und leicht ist, so kann man leicht Syrup von 20 — 25° erhalten.

Sobald das Zuckerrohr in Frankreich ankommt, muss sein Werth im Handel bestimmt werden. Das Aussehen kann dazu nicht hinreichen.

Bei dem eingeführten Zuckerrohre muss man die darin enthaltene Wassermenge, die Menge Melasse und endlich die des krystallisirbaren Zuckers bestimmen. Die Bestimmung der Menge von organischen Substanzen und der

im Rohre enthaltenen Salze kann man unterlassen, wenigstens wenn es dabei blos darauf ankommt, eine Probe für den Handel anzustellen.

Probeverfahren. 1) Man schneidet das Rohr in sehr dünne Scheiben, oder verwandelt es vermittels einer Mühle in ein grobes Pulver. Man trocknet 10 Gr. davon bei der Temperatur von 100°, bis dasselbe nicht mehr an Gewicht abnimmt. Man hat auf diese Weise in einigen Stunden das Verhältniss des Wassers zum Zuckerrohre.

2) Wenn das Zuckerrohr zerkleinert, aber nicht getrocknet ist, wofern es nicht mehr als 8 Hunderttheile Wasser enthält, in welchem Falle man es bei der Temperatur von 50—60° trocknen müsste, so bringt man 10 Gr. davon in einen Verdrängungsapparat, welcher am untern Theile mit Baumwolle verstopft ist. Es wird nachher mit kaltem absoluten Alkohol übergossen. Nach mehrstündigem Zusammensein wird der Alkohol durch neuen Alkohol ersetzt. Der Alkohol muss zum wenigsten drei Mal in 24 Stunden erneuert werden, die weingeistigen Flüssigkeiten werden im Wasserbade in einer tarirten Schale abgedampft, wobei als Rückstand die Melasse bleibt, deren Gewichtsmenge bestimmt wird. Von dieser Gewichtsmenge wird 1 p. c. der Gewichtsmenge des Rohres abgezogen, welche die Wachssubstanzen darstellt, die der absolute Alkohol so leicht wie der Aether auflöst.

3) Man bringt alsdann auf das mit absolutem Alkohol behandelte Zuckerrohr, indem man es in dem Verdrängungsapparate lässt, schwachen siedenden Alkohol oder selbst siedendes Wasser. Die Flüssigkeiten werden abgedampft und das Gewicht des Rückstandes zeigt die Menge des krystallisirbaren Zuckers an, weniger die sehr geringen Mengen von Salzen und organischen Substanzen. Das durch diese verschiedenen Behandlungen ausgezogene Rohr wird endlich getrocknet und gewogen.

Ist durch dieses Probeverfahren das Gewicht des Wassers bekannt, so hat man leicht die Menge der Melasse, nachher die Menge des krystallisirbaren Zuckers und endlich das Gewicht der Pflanzenfaser.

Zusammenstellung der Analysen.

Zuckerrohr des Hrn. v. Jaubrun, No. 2.

Wasser	8,2
Wachs	1,08
weisser, nicht krystallisirbarer Zucker	10,2
rother krystallisirbarer Zucker	51,3
Extractivsubstanzen	0,29
lösliche Salze	1,09
Asche (schwefels. Kali, schwefels. Natron, Chlorkalium, Chlornatrium, Eisenoxyd, Thonerde und Kieselerde) . . .	1,2
Pflanzenfaser	26,56
	100,00.

Weisses ausgepresstes Zuckerrohr *B.*

Wasser	7
Wachs	1,5
weisser, nicht krystallisirbarer Zucker	14,7
krystallisirbarer Zucker, gemengt mit Extractivstoffen in sehr geringer Menge	12,5
Asche	2,2
Pflanzenfaser	62,1
	100,0

Verändertes braunes ausgepresstes Zuckerrohr *C.*

Wasser	8
Wachs	1,5
brauner, nicht krystallisirbarer Zucker	29
krystallisirbarer Zucker, gemengt mit Extractivstoffen in sehr geringer Menge	10
Asche	3
Pflanzenfaser	48,5
	100,0

Zuckerrohr des Hrn. v. Longchamp, No. 1.

Wasser	10,4
Wachs	1
gelblich-weisser, nicht krystallisirbarer Zucker . . .	16,5
krystallisirbarer Zucker	41,44
Extractivstoffe	0,26
lösliche Salze	0,3
Asche (schwefelsaures Kali, schwefelsaurer Kalk, Eisenoxyd, Thonerde und Kieselerde	0,9
Pflanzenfaser	29,2
	100,00

Ausgepresstes Zuckerrohr *A.*

Wasser	9,2
Wachs	1,6
weisser, nicht krystallisirbarer Zucker	7
krystallisirbarer Zucker, gemengt mit sehr geringen Mengen von Extractivstoffen	13,4
Asche	1,66
Pflanzenfaser	67,14
	100,00

(*Journ. de Pharm.* 1840. *Sept. p.* 569—576.)

Beiträge zur Kenntniss des Chondrins, von Dr. VOGEL jun. in München.

Die Verschiedenheit des Chondrins von dem gewöhnlichen Tischlerleim oder der Gallerte aus *Colla pisc.* und Hirschhorn ist schon durch J. MÜLLER dargethan worden. Es gelang dem Verf. indessen bei Wiederholung der von demselben bekannt gemachten Versuche, einige neue charakteristische Eigenschaften des Chondrins aufzufinden, die im Verein mit den schon bekannten Merkmalen zur genauern Kenntniss dieses Körpers beitragen und dessen Verschiedenheit vom gewöhnlichen Leim noch deutlicher hervorheben werden.

Das zu den Versuchen verwandte Chondrin war durch 48stündiges Kochen aus menschlichen Rippenknorpeln gewonnen worden. Zu den vergleichenden Versuchen bediente man sich einer aus *Colla pisc.*, der bekanntlich reinsten käuflichen Leimart, bereiteten Gallerte.

Ausser den charakteristischen Reagentien auf Chondrin, nämlich dem Alaun, der schwefelsauren Thonerde, dem schwefelsauren Eisenoxyd und essigsauren Bleioxyd, waren bisher nur die Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure als solche bekannt, welche das Chondrin aus seiner Auflösung niederschlagen. Der Verf. hat gefunden, dass fast alle unorganischen und die meisten organischen Säuren in diesem Falle sind.

Da die Niederschläge der Säuren meistens schon im geringsten Ueberschusse derselben sich wieder auflösen, so ist es leicht, sie zu übersehen, denn durch einen schnellen Zusatz von Säure verschwindet die Fällung schon in ihrem Entstehen, so dass sie natürlich nicht wahrgenommen werden kann.

Um den Niederschlag durch Schwefelsäure darzustellen, darf man sich nur eines Minimums derselben bedienen. In einer halben Unze Chondrinlösung erfolgt die Fällung schon, wenn man einen nur schwach mit verdünnter Schwefelsäure benetzten Glasstab in die Auflösung taucht und damit umrührt. Setzt man einen Tropfen hinzu, so verschwindet der Niederschlag augenblicklich wieder. Er kann aber durch den Zusatz einer grössern Menge von Chondrinlösung von Neuem hervorgerufen werden. Dasselbe ist mit den durch die anderen Säuren entstandenen Niederschlägen, welche im Ueberschusse wieder auflöslich sind, der Fall.

Schweflige Säure giebt einen starken Niederschlag, der im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht wieder auflöslich ist.

Durch Salpetersäure entsteht eine voluminöse Fällung des Chondrins. Wie bei Schwefel- und Salzsäure ist es zur Darstellung des Niederschlages durch Salpetersäure nothwendig, nur einen Tropfen Säure anzuwenden, da die Fällung im geringsten Ueberschusse sich wieder auflöst.

Phosphorsäure fällt das Chondrin aus seiner Lösung. Der Niederschlag ist im Ueberschusse der Säure wieder löslich. Der durch frisch bereitete Pyrophosphorsäure gewonnene Niederschlag löst sich dagegen in einem grössern Zusatze nicht wieder auf.

Phosphorige Säure giebt, wie die Phosphorsäure, einen im Ueberschusse löslichen Niederschlag. Flusssäure in geringer Quantität trübt anfangs nur die Chondrinlösung; durch einen grössern Zusatz aber entsteht ein Niederschlag, der im Ueberschusse unlöslich ist.

Leitet man einen Strom von kohlensaurem Gas in eine verdünnte Auflösung von Chondrin, so entstehen sogleich Flocken, welche anfangs wieder verschwinden, dann bei fortgesetztem Zuströmen von Kohlensäure der Flüss. ein milchiges Ansehen geben, und zuletzt sich zu einem starken, fein vertheilten weissen Niederschlage vereinigen. Dieser Niederschlag löste sich in Salzsäure nicht wieder auf, verschwand aber sogleich bei einem geringen Zusatze von Ammoniak. Lässt man einige Zeit hindurch den Strom der Kohlensäure fortwirken, so wird nach und nach alles Chondrin vollständig aus seiner Lösung niedergeschlagen. Bei längerem Einstreichen des kohlensauren Gases verändert sich der Niederschlag durchaus nicht.

Erwärmt man den Niederschlag, so wird er wieder flüssig, was auch nach einiger Zeit geschieht, wenn man ihn auf Filtrirpapier ausbreitet, um ihn zu trocknen. Die klebrige Flüssigkeit, in welche der Niederschlag zerfliesst, wird durch Kohlensäure von Neuem getrübt und verhält sich überhaupt ganz wie Chondrin. Berührt man den durch Kohlensäure erzeugten Niederschlag mit irgend einer verdünnten Säure, so erhebt er sich in Blasen, welche von der Entweichung der Kohlensäure herrühren, und es bleibt Chondrin mit der angewandten Säure zurück. Es ist daher anzunehmen, dass der Niederschlag eine Verbindung des Chondrins mit Kohlensäure sei.

Chlorsäure und Hydriodsäure bringen Niederschläge hervor, die sich im Ueberschusse wieder auflösen.

Die Fällung durch Arseniksäure löst sich in einer grössern Menge Säure nicht wieder auf.

Schon eine geringe Quantität Weinsteinsäure ist hinreichend, das Chondrin aus seiner Auflösung zu fällen. Der Niederschlag ist im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht wieder löslich. Eben so verhalten sich die Niederschläge durch Kleesäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Honigsteinsäure und Traubensäure.

Alle hier im Zusammenhange angeführten Substanzen bringen in dem gewöhnlichen Knochenleime keine Veränderung hervor.

Die Beobachtung, dass durch kaustisches Kali aus dem gewöhnlichen Leime phosphorsaure Kalkerde niedergeschlagen werde, veranlasste J. Müller

zu dem Versuche, das Chondrin durch Zusatz von phosphorsaurem Kalk in Tischlerleim umzuändern, ohne jedoch zu dem erwarteten Resultate zu gelangen. Dass die Verschiedenheit beider Gallertarten nicht in dem geringen Gehalte phosphorsauren Kalkes zu suchen sei, scheint durch Folgendes dargethan zu sein. Aus einer concentrirten Auflösung gereinigten Tischlerleims fällte man durch oxalsaures Ammoniak die ganze Quantität phosphorsauren Kalkes. Die filtrirte Flüssigkeit hätte sich nun wie Chondrin verhalten müssen, was aber keinesweges der Fall war.

Auffallend ist die Einwirkung der Salzsäure auf Knorpel. Digerirt man nämlich fein zerschnittene Knorpel 24 Stunden mit verdünnter Salzsäure von 4° B., und entfernt dann die Säure durch öfteres Waschen mit destillirtem Wasser bis auf die letzte Spur, so wird durch Kochen aus diesen Knorpeln eine Gallerte gebildet, die vom Chondrin sowohl, als vom Knochenleim verschieden ist. Im abgedampften Zustande ist dieser Leim von dunkelgelber Farbe, wenig klebend, blättrig. In der Auflösung bringen alle das Chondrin charakterisirenden Reagentien keine Veränderung hervor. *(Journ. für prakt. Chem. XXI. S.* 426 — 430.)

Ueber die Mennige, von Levol.

Bekanntlich wird ziemlich allgemein die Mennige nicht als eigenthümliches Oxyd, sondern als eine Verbindung von Oxyd und Hyperoxyd angesehen, und zwar ist sie nach Dumas stets $PbO_2 + 2 PbO$. Der Verf. hat dieses Verhältniss ebenfalls stets gefunden, auch wenn er die Mennige unter neuen Umständen erzeugte.

Die erste der angewendeten neuen Methoden bestand darin, dass in einem Silber- oder Platintiegel 100 Theile Bleioxyd (durch Calcination von Bleiweiss), 25 Th. chlorsaures Kali und 200 Th. Salpeter zusammen geschmolzen wurden. Es bildet sich dabei zuerst braunes Hyperoxyd. Erhitzt man aber weiter, bis zum dunkeln Rothglühen, so vermindert sich das Aufblähen, die Masse wird dicker und es bildet sich Mennige. Um sicher zu sein, dass alles braune Hyperoxyd zersetzt wird, muss man so lange erhitzen, bis auch die Mennige sich an den Rändern zu zersetzen beginnt. Man kocht dann die Masse mit verdünnter Kalilauge aus, und wäscht den Rückstand, welcher aus sehr schöner, fein zertheilter Mennige besteht.

Die zweite Methode besteht darin, dass man auf nassem Wege ein Bleioxyd-Alkali, gewonnen durch Zersetzung von 5 — 6 Th. krystallisirtem salpetersauren Blei mit Aetzkalilauge bis zu Wiederauflösung des Niederschlages, mit 1 Th. fein pulverisirtem Bleihyperoxyd kocht, bis letzteres ganz

roth geworden ist. Die erhaltene Mennige wird dann noch mit Oxalsäure digerirt, um das etwa unzersetzt gebliebene Hyperoxyd zu entfernen, das oxalsaure Blei aber mittels Aetzkalilauge weggenommen. Die so gewonnene Mennige ist stets dunkler, als die vorige, sie wird aber beim Abreiben mit Wasser heller. Der Unterschied beruht nur auf einer mehr krystallinischen Structur, denn in der Zusammensetzung sind sich beide gleich.

Der Verf. analysirte die Mennige, indem er sie bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln mit einem Ueberschusse von Salpetersäure von 15° B. 24 Stunden stehen liess. Es bleibt dabei Hyperoxyd ungelöst, welches sich vollständig in salpeters. Quecksilberoxydul auflöst (Unterschied von der Mennige). Man wägt dasselbe; der Verlust ist Oxyd.

Dass die Mennige in der That eine Verbindung beider Oxyde und keine selbstständige Oxydationsstufe ist, geht besonders aus folgenden Umständen hervor: Bleioxyd wird durch Glühen mit chlorsaurem Kali leicht in Hyperoxyd verwandelt, Mennige nicht. Oxalsäure reducirt das Hyperoxyd sogleich zu Oxyd, die Mennige nicht; eben so verhalten sich salpetersaures Quecksilberoxydul und schweflige Säure. Dieses Verhalten beweist zugleich die grosse Stabilität der Verbindung, und giebt sehr einfache Unterscheidungs- und Trennungsmittel der Mennige von dem Hyperoxyd an die Hand.

Die erste der angegebenen Darstellungsmethoden ist, wie man sieht, auch sehr brauchbar zu Darstellung des Hyperoxyds. Man hat dann nur den Tiegel, sobald die Masse gleichförmig fliesst und schwarz erscheint, vom Feuer zu nehmen, auszugiessen, die Masse mit Wasser und mit Salpetersäure auszuwaschen. Das so gewonnene Hyperoxyd ist fast schwarz. *(Ann. de Chim. et de Phys. LXXV.* 1840. *Sept. p.* 108—111.)

P. Bolley über die Quercitronsäure (Quercitrin).

Nur Chevreul hat den Farbstoff der Quercitronrinde dargestellt, und wahrscheinlich nur sehr unrein.

Der Verf. hat Pulver der Quercitronrinde in dem von Pelouze zu Darstellung der Eichengerbsäure empfohlenen Apparate mit Weingeist von 0,84 erschöpft, bis das Abfliessende nur noch helle Weinfarbe hatte; es wurde dazu etwa das Sechsfache vom Gewichte der Rinde consumirt. Aus dem Auszuge wurde durch geschnittene und gewaschene Ochsenblase oder durch Hausenblase der Gerbstoff gefällt, vom Filtrate der Weingeist abdestillirt, der Verlust durch Wasser ersetzt und dann die Flüssigkeit abgedampft. Es schieden sich dabei oben harzartige, durch Löschpapier zu entfernende Tropfen, am Boden aber (z. Th. auch oben) gelbe körnig-krystallinische

Krusten ab. Man spülte letztere mit kaltem Wasser ab, löste sie in absolutem Alkohol auf, versetzte die filtrirte Lösung mit Wasser und verdampfte wieder, und dies so oft, bis das Produkt beim Verbrennen keine Asche mehr hinterliess. — Man kann übrigens auch aus dem Rindendecoct die Gerbsäure durch Kalkwasser fällen (wobei auch noch ein brauner Farbstoff mit niederfällt) und dann das Quercitrin darstellen. Der reine Farbstoff bildet ein krystallinisches (aus rhombischen Krystallen bestehendes), schwefelgelb bis chromgelb gefärbtes, an der Luft für sich unveränderliches Pulver, ohne Geruch und von sehr schwach bitterm Geschmack. Er löst sich in 400 Th. kochenden Wassers, in 4—5 Th. absolutem Alkohol. Die Lösungen werden an der Luft braunroth, sie reagiren schwach sauer. Bei trockner Destillation giebt das Quercitrin auch eine gelbe, krystallinisch erstarrende Flüssigkeit, nach Chevreul unverändertes Quercitrin. Mit Braunstein und Schwefelsäure erhält man Ameisensäure. — Silbersalze geben mit Quercitrinlösung einen dunkelbraunen Niederschlag, der sich aber sehr schnell zu metallischem Silber reducirt. Dagegen giebt die weingeistige Quercitrinlösung mit weingeistiger Bleizuckerlösung einen gelben Niederschlag, der sich in heissem Wasser z. Th. wieder auflöst. Der in Wasser unlösliche Theil enthält 36,87 — 37,2 p. c. Bleioxyd. Barytwasser wird durch das Quercitrin vollständig neutralisirt. Man erhält eine grünbraune Lösung (unter Abscheidung bräunlicher Flocken), aus welcher Kohlensäure keinen Baryt fällt. Beim Abdampfen erhält man einen unkrystallisirbaren olivenfarbigen Rückstand, welcher 12 — 13 p. c. Baryt enthält, aber kein unverändertes Quercitrin.

Das bei 100° getrocknete Quercitrin besteht aus:

C	53,33	53,67	52,89	53,47	16 =	1222,992	52,370
H	4,87	4,94	4,81	5,19	18 =	112,316	4,809
O	41,80	41,39	42,30	41,34	10 =	1000,000	42,821
	100,00	100,00	100,00	100,00		2335,308	100,000

Die Bleiverbindung enthält:

C	33,68	16 =	1222,99	33,80
H	3,11	16 =	99,83	2,76
O	26,21	9 =	900,00	24,89
PbO	37,00	1 =	1394,50	38,55
	100,00		3617,32	100,00

Der Verf. bemerkt, dass sich das Quercitrin von der Holzfaser, deren Formel man eben so gut $C_{16}\ H_{20}\ O_{10}$ als $C_{12}\ H_{16}\ O_8$ schreiben könne (?), nur durch ein *minus* von H_2 unterscheide. *(Annal. der Pharm. XXXVII. S.* 101 — 111.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu beziehen.

Anzeige

für

Mathematiker, Mineralogen, Chemiker, Apotheker etc., Lehrer an Real- und Gewerbe-Schulen,

und alle, die sich für Naturwissenschaften interessiren.

Bei *C. F. Osiander* in Tübingen ist so eben erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Methode der Krystallographie.

Ein Lehrbuch

für Anfänger und Geübte

von

Fr. Aug. Quenstedt,

Professor in Tübingen.

Mit 7 lithogr. Tafeln. gr. 8. 4 fl. — 2 Thlr. 15 Ngr. — 12 Ggr.

Der Verf. hat die Aufgabe zu lösen gesucht, das gesammte Gebiet der Krystallographie auf rein anschauliche Weise so darzustellen, dass auch dem mit Mathematik weniger Vertrauten dadurch eine gründliche Einsicht in die complicirtesten Krystallverhältnisse möglich wird. Das Werk beginnt auf eine ihm eigenthümliche Methode, mit der Betrachtung der einzelnen Flächen, und schreitet von den Elementen langsam zu den verwickelten Flächenverbindungen fort. Indem bei dieser Art der Darstellung nichts vorausgesetzt ist, sondern die einfachsten Sätze bewiesen werden, so ist es ein Lehrbuch für Anfänger. Der weitere Verfolg des Weges führt aber zuletzt zu den schwierigsten Problemen der Krystallographie, und wenn diese mit den einfachen am Anfange gelehrten Sätzen gelöst sind, so wird auch der geübte Krystallograph gar manche Belehrung finden.

Anzeige.

In dem pharmaceutisch-chemischen Institute zu Jena beginnen wie gewöhnlich auch bald nach Ostern 1841 die Vorlesungen und praktischen Uebungen für das Sommersemester. Anmeldungen zur Theilnahme an dieser seit 12 Jahren wirksamen Lehranstalt sind an den unterzeichneten

Director derselben möglichst frühzeitig zu richten. Der sechste Bericht über dieses Institut, an welchem bis dahin 140 Pharmaceuten als ordentliche, und eine gute Anzahl praktischer Chemiker als ausserordentliche Mitglieder Theil nahmen, ist im *Archiv der Pharmac.* von R. Brandes und H. Wackenroder, Jan. 1841 mitgetheilt worden.

Jena, im Januar 1841.

Dr. H. Wackenroder,
Hofrath und Professor an der Universität zu Jena.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld

Pharmaceutisches Central Blatt.



16. Januar 1841. № 3.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. L. Gmelin über das krokonsaure Kupferoxyd. — Oxydation des Alkohols durch Chromsäure, von R. Böttger. — Untersuchungen über die Kakodylreihe, von Bunsen.

Kl. Mitht. Ueber schwarzen Senf. — Jalapenharz. — Feinst zertheilter Brechweinstein. — Destillirte Wässer.

L. Gmelin über das krokonsaure Kupferoxyd.

Wenn man warme wässrige Lösungen von krokonsaurem Kali und salzsaurem oder schwefelsaurem Kupferoxyd mengt und die Flüssigkeit erkalten lässt, so setzen sich kleine rhombisch-prismatische, lebhaft halbmetallisch glänzende, das Licht dunkelblau reflektirende, aber bräunlich-pomeranzengelb durchlassende Krystalle von krokonsaurem Kupferoxyd ab, die man mit kaltem Wasser abwäscht, zwischen Fliesspapier presst und an der Luft trocknet. Das Pulver ist intensiv citrongelb. — Die Krystalle geben bei 100° sehr langsam ihr Wasser ab und verlieren dann bis 162° nur noch wenig, zusammen 13,8 p. c. Beim Erhitzen in einer Röhre entwickeln sie erst Wasser und zersetzen sich dann heftig unter stossweiser Gasentwicklung, wobei die aus der Röhre getriebnen Theile unter Funkensprühen verbrennen. Die Produkte dieser Zersetzung sind: 1) Ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure in veränderlichen Verhältnissen; in der Mitte der Zersetzung kommen auf 1 Vol. Kohlensäure 1,2 bis 1,25 Vol. Kohlenoxydgas. 2) Eine brenzliche, nach Holzessig riechende, blassgelbe, saure, Eisensalze bräunende, Silbersalze reducirende Flüssigkeit (Aldehydsäure?). 3) Ein matter, braunschwarzer, kohliger Rückstand, bei Zersetzung des Salzes in lufthaltigen Gefässen 30,06, in Wasserstoffgas 36,8 p. c. betragend, beim Erhitzen an der Luft lebhaft zu metallischem Kupfer, dann zu Kupferoxyd verbrennender, mit rauchender Salpetersäure sich entzündender Rückstand. — Erhitzt man das krokonsaure Kupferoxyd an der Luft, so zersetzt es sich nach und nach unter schwacher Verpuffung und Funkensprühen; die Krystalle

wachsen dabei erst zu langen Fäden von mattrothem metallischem Kupfer aus, welches sich später rasch oxydirt. In einer Sauerstoffgasatmosphäre erfolgt die Zersetzung sehr lebhaft.

Das Kupferoxyd wurde so bestimmt, dass man eine gewogene Menge des fein gepulverten Salzes mit einer ebenfalls gewogenen Menge frisch geglühten, ganz trocknen Kupferoxyds in einem Platintiegel mengte, dann langsam erhitzte, bis Alles ganz schwarz erschien und nun unter stetem Umrühren so lange fort erhitzt, als sich noch Gewichtszunahme zeigte. Man liess dann den Tiegel unter einer Glocke mit Schwefelsäure erkalten und wog ihn. — Die Elementaranalyse wurde nach einer der HESS'schen ähnlichen Methode vorgenommen. Die Resultate sind folgende:

C	23,36	5	= 30,5	23,61
H	2,23	6	= 3,0	2,32
O	43,41	7	= 56,0	43,34
Cu O	31,00	1	= 39,7	30,73
	100,00		129,2	100,00

Also ist das krystallisirte Salz = $C_5\ O_4$, Cu O, 3 H_2 O. Von den drei Wasseratomen werden zwei (13,9 p. c.) bis 162° ausgetrieben, das letzte geht ohne Zersetzung nicht fort.

Dass das Salz übrigens nicht, wie man vielleicht aus der Farbe schliessen könnte, Kupferoxydul, sondern Kupferoxyd enthält, geht aus folgenden Reactionen hervor: Es löst sich wenig in kaltem, besser in heissem Wasser mit citrongelber Farbe; beim Erkalten bleibt ein Theil aufgelöst. Die erkaltete Lösung giebt mit Kali einen blauen, im Ueberschuss löslichen Niederschlag, desgleichen mit Ammoniak die bekannte Reaction. Das trockne Salz wird von Kali nur schwierig zersetzt, von Ammoniak leicht mit blauer Farbe gelöst, auch bei völligem Luftausschluss. Versetzt man die Lösung mit einigen Tropfen Guajaktinctur und dann mit Blausäure, so erscheint eine blaue Färbung. Blausäure für sich giebt nichts, setzt man aber dann Kali und Salzsäure zu, so erscheint die weisse Trübung von Halbcyankupfer. Schwefelcyankalium giebt erst nach Eisenvitriolzusatz einen weissen Niederschlag u. s. f. (*Ann. der Pharm. XXXVII. S.* 58 — 65.)

Ueber die Oxydation des Alkohols durch Chromsäure, von R. BÖTTGER.

Gewöhnlich wird angenommen, die Chromsäure löse sich in Alkohol auf, die Lösung werde aber durch Licht und Wärme zersetzt. Dies ist aber nicht ganz richtig. — Wirft man trockne, nach der Methode von FRITZSCHE dargestellte Chromsäure in absoluten Alkohol, so wird dieselbe unter heftigem

Erglühen desoxydirt, und man erhält eine penetrant riechende, aldehydhaltige Flüssigkeit. Tropft man auf trockne Chromsäure wenig Alkohol, so entflammt sich letztere augenblicklich, und der reducirte Theil der Chromsäure glüht noch längere Zeit fort. Ein Gemenge von absolutem Alkohol mit wenig Schwefelkohlenstoff entzündet sich durch die geringste Menge Chromsäure, während Schwefelkohlenstoff allein von Chromsäure gar nicht afficirt wird. — Bringt man in ein, etwa 1 Pfund Wasser fassendes, weisses, mit Alkoholdämpfen und atmosphärischer Luft gefülltes Arzneiglas ein wenig trockne Chromsäure, so entsteht eine Explosion, die aber gefahrlos ist, wenn man das Glas nicht verschliesst. Hat man so die atmosphärische Luft ausgetrieben, so bringe man schnell noch etwas Alkohol und Chromsäure in die Flasche, und schliesse dieselbe. Man sieht nun die Zersetzung ruhig vor sich gehen. Das entstehende Chromoxyd wirbelt mit grosser Geschwindigkeit, fortwährend glühend, in der sich bildenden Aldehydatmosphäre herum, so lange noch Spuren unzersetzten Alkohols da sind. Die Erscheinung ist selbst bei Tageslicht, am schönsten freilich im Dunkeln, zu beobachten. *(Ann. der Pharm. XXXVII. S.* 117 — 119.)

Untersuchungen über die Kakodylreihe, von Bunsen.

Vorliegende Untersuchungen bilden die Fortsetzung der früheren des Verfassers über Alkarsin und dessen Zersetzungsprodukte. Die von Berzelius über diese Verbindungen aufgestellte Ansicht, nach welcher in derselben ein Radikal $C_4\ H_{12}\ As_2 = Kd$, Kakodyl genannt, anzunehmen ist, erhält dadurch ihre Bestätigung. Das Alkarsin ist Kakodyloxyd; der Verfasser hat die denselben entsprechenden Verbindungen des Kakodyls mit Schwefel, Selen, Chlor, Jod, Brom und Cyan, so wie mehrere Verbindungen des Kakodyloxyds mit Kakodylchlorür, -bromür und -jodür, und mit Quecksilberchlorid und mit Quecksilberbromid dargestellt. Das Kakodyl ist durch die Beständigkeit seiner Verbindungen und die Leichtigkeit, mit der es sich von einem Körper auf den andern übertragen lässt, sehr ausgezeichnet. — In einer spätern Abhandlung wird der Verf. von der Kakodylsäure (Alkargen) und einer wahrscheinlich zwischen dieser und dem Oxyd bestehenden höhern Oxydationsstufe des Kakodyls u. s. w. handeln. — Er schickt der Erzählung seiner Versuche folgende allgemeine Bemerkungen über die von ihm angewendeten Untersuchungsmethoden voraus:

Die Oxydation des Arseniks in diesen Verbindungen erfolgt durch Salpetersäure nur unvollkommen und lässt sich daher nur in der Glühhitze ohne Verlust ausführen. Weder Kupferoxyd noch solche Stoffe, welche bei dem

Erhitzen Sauerstoff ausgeben, können benutzt werden, weil im ersten Falle die Trennung des Kupfers vom Arsenik unüberwindliche Schwierigkeiten darbietet, im andern gefahrvolle Explosionen unvermeidlich sind. Der Verf. hat sich dazu eines geschmolzenen Gemenges von Glaubersalz mit zweifach schwefelsaurem Natron und Gläspulver bedient. Noch besser gelingt der Versuch durch Anwendung von Zinkoxyd oder arsenikfreiem Nickeloxyd. Um dieses in einer für die Analyse geeigneten Form zu erhalten, bedient man sich am zweckmässigsten des reinen schwefelsauren Salzes, welches in der strengsten Weissglühhitze, ohne zu schmelzen, seine Säure verliert und das Oxyd in Gestalt eines äusserst zarten Pulvers zurücklässt, welches noch bei Weitem voluminöser ist, als das auf ähnliche Weise aus dem salpetersauren Salze bereitete Kupferoxyd. Wendet man zu dieser Darstellung das käufliche Nickel an, so darf man nie versäumen, mindestens acht bis zehn Tage lang einen Strom Schwefelwasserstoff durch die abwechselnd erwärmte schwefelsaure Auflösung des Metalls zu leiten, da dasselbe gewöhnlich Spuren von Molybdän enthält. Zur gleichzeitigen Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs eignet sich diese Verbrennungssubstanz nicht, da sie nur das Arsenik vollständig oxydirt. Um jeden Verlust zu vermeiden, lässt man das Verbrennungsrohr einige Zoll weit aus dem Ofen hervorstehen, und verbindet es mit einem Wasser enthaltenden LIEBIG'schen Condensator. Eine unvollständige Verbrennung des Arseniks giebt sich sogleich durch einen unerträglichen Alkarsingeruch zu erkennen, den die in den Condensator übergehende Flüss. annimmt.

Die Analyse der übrigen Bestandtheile in diesen Stoffen, mögen sie leicht oder schwer flüchtig sein, lässt sich ohne Schwierigkeit nach einer der bekannten Methoden ausführen. Da indessen ein grosser Theil derselben durch Aufnahme von Sauerstoff augenblicklich erstarrt, so ist es gefährlich, die Spitzen der Kügelchen, welche solche zur Verbrennung bestimmte Flüssigkeiten enthalten, ausserhalb des Verbrennungsrohrs zu öffnen. Der Verf. bedient sich daher, um diese Flüssigkeiten abzuwägen, kleiner Glasröhren mit einer drei bis vier Zoll lang ausgezogenen Spitze, die zugleich den Vortheil gewähren, dass man Gewicht und Inhalt daran mit einer Demantfeder bemerken, und eine grössere Anzahl derselben auf einmal füllen kann, was bei der leichten Zersetzbarkeit dieser Stoffe an der Luft unumgänglich nothwendig ist. Man bindet 10 bis 15 derselben, nachdem sie mit Kohlensäure gefüllt sind, vermittels eines Platindrahts zusammen, und überschüttet das erhaltene Bündel so weit mit glühendem Sande, dass nur der den Spitzen zunächst liegende Theil der Röhren unbedeckt bleibt. Bei dem Eintauchen der langen Spitzen in den unmittelbar vorher abgesprengten Schenkel der hermetisch verschlossenen Destillationsröhre erhebt sich die darin befindliche

Flüssigkeit schnell bis zu dem nicht erhitzten Theile des Röhrchens. Sobald dies der Fall ist, lässt man durch eine bei der Elasticität der langen Spitzen leicht zu bewerkstelligende Neigung des Bündels die Flüssigkeit in den erhitzten Theil der Röhrchen fliessen, wo sie ins Kochen geräth und die Kohlensäure austreibt, deren Stelle nun von ihr bei dem Erkalten eingenommen wird. Eine Zeit von 30 Sekunden reicht hin, um diese Operation auszuführen. Versucht man es, die Füllung einzeln vorzunehmen, so wird die Flüssigkeit gewöhnlich schon in zwei bis drei Minuten so stark getrübt, dass sie zur Analyse untauglich wird. Diese Röhrchen lässen sich leicht im Verbrennungsrohr selbst, dessen Spitze nur etwas aufwärts gebogen, und dann in horizontaler Richtung ausgezogen ist, öffnen, indem man sie mit einem korkzieherförmig gebogenen Draht vorschiebt. Die Bestimmung des Wasserstoffs und Sauerstoffs wird schwieriger, wenn noch andere Stoffe hinzutreten. Sie gelingt indessen mit Kupferoxyd, wenn man ein etwas längeres Verbrennungsrohr anwendet, dessen vorderer Theil mit chromsaurem Bleioxyd oder mit Kupferspähnen angefüllt ist. Einige dieser Verbindungen werden indessen durch Kupferoxyd vor ihrer vollständigen Verbrennung plötzlich zersetzt, und lassen sich nur mit chromsaurem Bleioxyd analysiren.

Es ist für die reine Darstellung dieser Stoffe von Wichtigkeit, nie grössere Gefässe anzuwenden, als es der Zweck der beabsichtigten Operation erheischt, und dass es vor Allem erfordert wird, um gefahrvollen Explosionen zu entgehen, die Apparate, welche zur Aufnahme dieser Stoffe bestimmt sind, auf das Sorgfältigste mit Kohlensäure anzufüllen. Der Geruch, den der grösste Theil derselben verbreitet, ist furchtbar. Er bewirkt bei sensiblen Personen augenblicklich Erbrechen, und scheint, wenn man sich anhaltend seinem Einflusse aussetzt, besonders die Nerven zu afficiren. Acute Vergiftungszufälle sind nur bei dem Kakodylcyanür zu befürchten, welches schon in höchst geringer Menge in der Atmosphäre verbreitet, Schwindel, Betäubung und selbst Ohnmachten verursachen kann. Uebrigens hat ein anhaltendes Studium dieser Stoffe den Verf. überzeugt, dass, so lästig und zeitraubend ihre Untersuchung auch durch die vielen Cautelen wird, welche man dabei zu beobachten hat, es doch bei einiger Umsicht nicht schwer fällt, jede Gefahr zu vermeiden.

1) Kakodyloxyd (Alkarsin). Bekanntlich ist der von Berzelius bereits vermuthete Sauerstoffgehalt des Alkarsins durch Bunsen bewiesen worden. Eben so bekannt ist es, dass Dumas keinen Sauerstoff im Alkarsin gefunden haben will. Letzteres lässt sich nur aus einer Unreinheit des analysirten Produkts oder einem Wassergehalte der zu Bestimmung des Arsens dienenden Arseniksäure erklären. Man erhält bei den Analysen viel eher zu wenig, als zu viel Arsen, da letzteres nur schwer vollständig oxydirt wird.

Die Ansicht von einer ziemlich constanten Verunreinigung des Kakodyloxyds wird dadurch bestärkt, dass das Alkarsin meist bei Behandlung mit Salzsäure ausser Chlorkakodyl noch einen unlöslichen, ziegelrothen Körper absetzt. Der Verf. nahm daher nur die erste Destillation der rohen Cadetschen Flüssigkeit unter einer Schicht luftfreien Wassers vor. Obgleich wasserfreies Kakodyloxyd in wenigen Secunden an der Luft, unter Bildung von Alkargen, zersetzt wird, so lässt sich doch eine Verunreinigung durch diese Substanz bei Anwendung der früher beschriebenen, hermetisch verschlossenen Destillationsröhre vollkommen vermeiden. Die früher angegebene Darstellungsweise ist indessen mit grossen Unbequemlichkeiten verbunden, da man sich bei dem Austreiben der Kohlensäure aus dem Apparate genöthigt sieht, eine solche Quantität brennender Alkarsindämpfe aus der zuzuschmelzenden Spitze entweichen zu lassen, dass sich die in der Nähe befindlichen Gegenstände mit einem weissen Ueberzuge von arseniger Säure bedecken. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, ist es am zweckmässigsten, die Destillation, ohne die Kohlensäure vorher auszutreiben, vorzunehmen, was ohne Gefahr geschehen kann, wenn der zur Aufnahme der condensirten Dämpfe bestimmte Schenkel etwas lang ist. Man hat dabei nicht zu befürchten, dass der Apparat durch die Tension der Dämpfe gesprengt wird, da der zur Aufnahme derselben bestimmte Theil der Röhre, wenn er durch Wasser von 8—10° kühl erhalten wird, sich selbst dann nicht einmal bedeutend erhitzt, wenn man die Destillation auf das Höchste beschleunigt. Eine Gefahr des Zerspringens wird aber unvermeidlich, wenn sich bei unvorsichtiger und zu weit fortgesetzter Erhitzung permanente Gase entwickeln, oder wenn die Kugel oberhalb der kochenden Flüssigkeit sich übermässig erhitzt. Gelangt dann beim Aufwallen ein Tropfen an diese Stelle, so wird der Apparat mit einer Explosion zertrümmert, und es entsteht eine mehrere Fuss hohe Arsenikflamme, welche die umgebenden Gegenstände mit einer schwarzen Lage stinkenden Arseniks überzieht. Es ist daher nöthig, um alle Gefahr zu vermeiden, diese Destillation hinter einer Bretterwand vorzunehmen, die mit einem kleinen Glasfenster zum Beobachten versehen ist. Nach Beendigung des Versuchs zieht man die zum Erhitzen dienende Handspirituslampe vermittels eines durch die Wand geführten Drahtes zurück, und kann sich dann ohne Gefahr dem Apparate nähern.

Die Analysen des ganz reinen Kakodyloxyds gaben folgende Resultate:

C	21,76	21,65	4	= 305,74	21,52
H	5,27	5,34	12	= 74,88	5,27
As	66,12	65,38	2	= 940,08	66,17
O	6,85	7,63	1	= 100,00	7,04
	100,00	100,00		1420,70	100,00

Das spec. Gew. des Dampfs würde = 7,555 gefunden; die Rechnung giebt $\frac{15,6649}{2} = 7,8324$.

Das Kakodyloxyd ist eine salzfähige Basis und lässt sich denjenigen anorganischen Oxyden anreihen, die ohne den Charakter einer schwachen Säure ganz zu verläugnen, doch entschieden als Basen betrachtet werden müssen. Weder sauer noch alkalisch reagirend, verbindet es sich mit den Säuren zu eigenthümlichen, im Wasser löslichen Stoffen. Phosphorsäure nimmt eine grosse Menge davon auf und bildet eine stinkende zähe Flüssigkeit, die weder neutral noch krystallisirt erhalten werden kann. Bei dem Erhitzen geht zuerst Wasser für sich und dann mit Alkarsin gemengt über, welches seine ursprünglichen Eigenschaften unverändert beibehalten hat. Die Phosphorsäure bleibt endlich rein in der Retorte zurück. — Etwas verdünnte Salpetersäure verbindet sich ohne Zersetzung in der Kälte damit zu einem dickflüssigen Liquidum. Concentrirte oder erhitzte Säure bewirkt augenblickliche Oxydation und Bildung von Alkargen. Das schwefelsaure Kakodyloxyd kann krystallisirt erhalten werden. Man stellt es durch Digestion des Oxydes mit concentrirter wasserhaltiger Schwefelsäure dar. Die Flüssigkeit gesteht bei dem Erkalten zu einer weissen Masse, die aus einem Haufwerk kleiner, concentrisch-strahlig gruppirter Krystallnadeln besteht. Durch Pressen zwischen Löschpapier kann man diese Krystalle reinigen; sie reagiren stets sauer und zerfliessen augenblicklich an der Luft; ihr Geruch ist ausnehmend widrig.

In seinem Verhalten gegen die Wasserstoffsäuren stimmt das Kakodyloxyd mit den anorganischen Basen ebenfalls vollkommen überein. Es entstehen Haloidsalze und Wasser, welches ausgeschieden wird, oder, wie es in wenigen Fällen geschieht, in der Verbindung bleibt. Die Verwandtschaft des Kakodyloxyds zum Sauerstoff ist ungewöhnlich energisch. Es verbindet sich nicht nur direkt damit, sondern entzieht diese Substanz anderen Verbindungen; Quecksilberoxyd, Silberoxyd, Goldoxyd etc. werden dadurch reducirt, selbst Arseniksäure und Indigo erleiden eine Desoxydation. Die sich dabei bildenden Oxydationsstufen zeigen ein Verhalten, das aus den anorganischen Verbindungsgesetzen bereits bekannt ist. Der elektro-chemische Charakter wird hier, wie dort, durch die Zahl der Sauerstoffatome bedingt, welche zum Radikal hinzutreten. Ausser dem Alkargen (der Kakodylsäure) scheint noch eine Zwischenstufe zu bestehen, die sich wie ein Superoxyd verhält.

Interessant ist, dass das Kakodyloxyd ein sehr empfindliches Reagens auf arsenige Säure ist, und ein eben so sicheres als einfaches Mittel darbietet, um bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen Arsenik von Antimon zu unterscheiden. Kocht man den in Marsh's Apparat erhaltenen Anflug

von Arsenik mit etwas lufthaltigem Wasser, bis derselbe aufgelöst ist, und versetzt man die Auflösung mit etwas Kali und Essigsäure, so erhält man nach dem Verdampfen einen Rückstand, der, in einem Glasröhrchen geglüht, den furchtbaren Geruch des Alkarsins verbreitet. Dieser Geruch ändert sich sogleich in den nicht minder charakteristischen des Chlorkakodyls um, wenn man den geglühten Inhalt des Röhrchens mit einigen Tropfen Zinnchlorür erwärmt. Antimonoxyd zeigt diese Erscheinung nicht. Ebenso lässt sich das Kakodyloxyd zur Entdeckung der essigsauren Salze in gemischten Flüssigkeiten benutzen, indem man dieselben mit Kalihydrat und arseniger Säure vermischt, abraucht und glüht. Der Zusatz von Kalihydrat ist nothwendig, weil das Alkarsin nur aus essigsauren Salzen mit alkalischer Basis entsteht.

2) Kakodylsulfür erhält man durch Destillation einer Auflösung von schwefelwasserstoffsaurem Schwefelbaryum mit Kakodylchlorür, wobei Schwefelwasserstoff unter starkem Aufschäumen entweicht. Sobald die Temperatur bis zum Kochpunkt gestiegen ist, geht die Schwefelverbindung mit den Wasserdämpfen über, indem nur Chlorbaryum in der Retorte zurückbleibt.

Einfach Schwefelbaryum eignet sich nicht zu dieser Darstellung, da das Chlorkakodyl gewöhnlich etwas Kakodyloxyd beigemengt enthält, welches nur durch Schwefelwasserstoff, nicht aber durch Schwefelbaryum zersetzt wird. In der Retorte bleibt gewöhnlich zuletzt eine kleine Menge einer zähen stinkenden Masse zurück, die aus Schwefel und einer Auflösung von Kakodylsulfid in Kakodylsulfür besteht. Sie bildet sich auf Kosten der unterschwefligsauren Baryterde und des zweifach Schwefelbaryums, mit denen das angewandte Schwefelsalz gewöhnlich verunreinigt ist. Enthält das Schwefelbaryum etwas Schwefeleisen, so wird dieses vom Kakodylsulfür mit indigblauer Farbe aufgelöst. Das Destillat aber zeigt diese Färbung nicht. Zur vollständigen Zersetzung ist eine zweimalige Destillation mit dem Schwefelsalze erforderlich. So lange die Flüssigkeit mit einer schwefelwasserstoffhaltigen Wasserschicht bedeckt ist, hat man nicht nöthig, den Luftzutritt sehr sorgfältig abzuhalten, da die Oxydationsprodukte des Kakodyls durch Schwefelwasserstoff reducirt werden. Das Wasser und den überflüssigen Schwefelwasserstoff entfernt man durch Chlorcalcium und kohlensaures Bleioxyd. Sobald auf fernern Zusatz keine Schwärzung des letztern mehr eintritt, muss man den Luftzutritt auf das Sorgfältigste vermeiden, besonders bei dem Ueberfüllen in die Destillationsröhre, in welcher die Substanz zuletzt noch von dem möglicher Weise gebildeten Kakodylsulfid getrennt wird, welches als eine gelbliche, stinkende, zähe, mit krystallinischen Körnern untermischte Flüssigkeit in dem einen Schenkel der Röhre zurückbleibt.

In grosser Menge kann man sich ausserdem diesen Stoff aus der sauren Flüssigkeit verschaffen, welcher bei der Darstellung der CADET'schen Flüss. erhalten wird. Die nicht unbedeutende Menge Kakodyloxyd, welche in der Essigsäure dieser Flüssigkeit aufgelöst ist, wird durch das erwähnte Schwefelsalz als Kakodylsulfür gefällt, welches in dieser sauren Flüssigkeit fast eben so unlöslich ist, als im Wasser.

Interessant ist die Entstehung dieser Schwefelverbindung aus dem Alkargen. Leitet man durch eine wässrige Lösung desselben Schwefelwasserstoff, so findet dieselbe Erscheinung statt, welche man bei vielen anorganischen Oxyden, z. B. bei der Arseniksäure, beobachtet, die unter Ausscheidung von Schwefel reducirt und als Schwefelverbindung gefällt wird. In einer alkoholischen Lösung entsteht dagegen Kakodylsulfid, indem der ausgeschiedene Schwefel sogleich mit dem Kakodylsulfür zusammentritt.

Kakodylsulfür bildet ein wasserhelles ätherartiges, an der Luft nicht rauchendes Liquidum, von einem höchst widrigen durchdringenden Geruche, der zugleich an Mercaptan und Alkarsin erinnert, und sehr lange an Gegenständen haftet. Bei einer Temperatur von — 40° C. ist es noch nicht fest. Obgleich der Kochpunkt weit über dem des Wassers liegt, destillirt es doch leicht mit den Dämpfen desselben über. In einem Glaskügelchen bis zum angehenden Glühen erhitzt, setzen die Dämpfe Arsenik, Schwefelarsenik und Kohle ab. An der Luft lässt sich der Körper leicht entzünden und verbrennt mit einer fahlen Arsenikflamme, die an den Rändern hellblau gefärbt ist; durch mässig concentrirte Salpetersäure wird der Schwefel, nicht aber das damit verbundene Kakodyl vollständig oxydirt. Im Wasser ist der Stoff fast ganz unauflöslich, ertheilt demselben aber einen furchtbar durchdringenden Geruch. Mit Aether und Alkohol ist er in allen Verhältnissen mischbar und scheidet sich aus dem letzteren durch Wasser wieder ab. Schwefel mit der wasserfreien oder in Alkohol aufgelösten Substanz zusammengebracht, verbindet sich damit zu einer höheren Schwefelstufe, die aus Aether krystallisirt erhalten werden kann. Mit Selen entsteht eine analoge Verbindung, welche in grossen farblosen Blättern krystallisirt. Phosphor löst sich auf, scheidet sich aber beim Erkalten unverändert wieder ab. Jod erzeugt ebenfalls eine eigenthümliche krystallinische Substanz. Mit Sauerstoff in Berührung gebracht, verwandelt sich die Substanz in grosse durchsichtige Krystalle, welche aus Alkargen und einem noch nicht näher untersuchten Stoffe bestehen. Chlorwasserstoffsäure zerlegt das Kakodylsulfür in Chlorkakodyl und Schwefelwasserstoff. Schwefelsäure und Phosphorsäure treiben ebenfalls Schwefelwasserstoff unter Bildung der entsprechenden Kakodyloxydsalze aus; schwächere Säuren dagegen, z. B. Essigsäure, bewirken diese Zersetzung nicht. Kohlensaures Bleioxyd wird ebenfalls nicht zerlegt.

Die Analyse gab folgende Resultate:

C	20,49	20,35	4	20,1
H	5,02	5,01	12	4,9
As	62,32		2	61,8
S	12,17		1	13,2
	100,00			100,0

Das spec. Gewicht des Dampfs ist wegen der leichten Oxydirbarkeit nur schwierig zu bestimmen; man fand es = 7,72. Die Rechnung giebt $\frac{16,7802}{2} = 8,39$.

3) Kakodylselenür entsteht auf dieselbe Art, wie die entsprechende Schwefelverbindung. Man destillirt reines Chlorkakodyl zwei- bis dreimal mit einer Auflösung von Selennatrium in Wasser. Die mit den Wasserdämpfen übergehende Flüssigkeit besitzt eine gelbe Farbe, und sammelt sich in schweren ölartigen Tropfen am Boden der Vorlage an. Um sie zu reinigen, verfährt man wie bei der Schwefelverbindung.

Das so erhaltene Selenkakodyl bildet eine vollkommen durchsichtige, gelbliche Flüssigkeit, von eigenthümlich widrigem, höchst durchdringendem Geruch, der an den des Sulfürs erinnert, aber etwas ätherartig Gewürzhaftes zeigt. In Wasser ist der Stoff unlöslich, Aether und Alkohol dagegen lösen ihn leicht auf. An der Luft raucht er nicht, setzt aber nach einiger Zeit unter Aufnahme von Sauerstoff farblose Krystalle ab; er gehört zu den schwerflüchtigsten Kakodylverbindungen, lässt sich aber sowohl für sich, als auch mit Wasserdämpfen ohne Zersetzung überdestilliren. Durch ein glühendes Glasröhrchen geleitet, setzt der Dampf einen Selen- und Arsenikring ab. An der Luft verbrennt der Stoff mit schöner blauer Flamme, unter Verbreitung eines penetranten Selenoxydgeruchs.

Gegen Metallsolutionen verhält sich die Substanz, wie jedes andere lösliche, anorganische Selenmetall; es entsteht eine Selenverbindung und Kakodyloxyd, das mit der Säure des Metalloxyds in Verbindung bleibt. Essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd etc. werden dadurch schwarz gefällt. Sublimat bewirkt zuerst eine schwarze Fällung von Selenquecksilber, und auf grösseren Zusatz des Fällungsmittels, einen reichlichen, weissen Niederschlag von Kakodyloxyd-Quecksilberchlorid, das sich leicht in kochendem Wasser auflöst und daraus in seidenglänzenden Krystallblättchen bei dem Erkalten anschiesst.

Durch Salpetersäure wird die Substanz leicht oxydirt; durch concentrirte Schwefelsäure bei dem Erwärmen ebenfalls, unter Bildung von schwefliger Säure und Ausscheidung von rothem pulverförmigen Selen.

4) Kakodylcyanür erhält man durch Destillation von concentrirter Cyanwasserstoffsäure mit Kakodyloxyd. Diese Art der Darstellung ist indessen nicht ohne grosse Gefahr auszuführen, und liefert ein mit dem Oxyde sehr verunreinigtes Produkt, das sich wegen der leichten Oxydirbarkeit des letzteren und der furchtbaren Giftigkeit des Cyankakodyls nur äusserst schwierig durch Krystallation reinigen lässt.

Behandelt man eine concentrirte Cyanquecksilberlösung mit Kakodyloxyd, so bildet sich, unter Ausscheidung von Quecksilber, ebenfalls Cyankakodyl, indem ein anderer Theil des Oxyds höher oxydirt wird. Bei der Destillation geht weder eine Spur von Cyanwasserstoffsäure, noch von Kakodyloxyd über, sondern nur das mit den gebildeten Oxydationsprodukten gemengte Cyankakodyl, welches sich unter dem Wasser als eine gelbliche, ölartige Schicht ansammelt, die nach einiger Zeit beim Erkalten zu grossen, sehr schön ausgebildeten, prismatischen Krystallen grösstentheils gesteht, die bisweilen in die darüberstehende Wasserschicht weit hineinragen. Man lässt das Wasser so wie die flüssige Verbindung abfliessen, und presst die erhaltenen Krystalle zwischen Löschpapier aus. Es ist durchaus nothwendig, diese Operationen im Freien vorzunehmen, und während derselben durch ein langes Glasrohr zu respiriren, dessen Mündung den Dämpfen des sehr flüchtigen Cyankakodyls nicht zugänglich ist.

Die erhaltenen, schon ziemlich reinen, demantglänzenden Krystalle werden darauf geschmolzen, in der mit Kohlensäure angefüllten Destillationsröhre über Baryt entwässert, und bis zur Hälfte überdestillirt. Das Destillat ist fast rein, und enthält nur noch Spuren fremder Beimengungen. Um auch diese noch vollständig davon zu trennen, sprengt man den die wasserfreien Krystalle enthaltenden Schenkel des Destillationsgefässes ab, und bringt die Substanz in den kürzeren Schenkel einer rechtwinklig gebogenen, ebenfalls mit Kohlensäure gefüllten Glasröhre, deren offenes Ende darauf schnell hermetisch verschlossen wird. Taucht man den kurzen Schenkel in Wasser von 50 bis 60° C., so schmilzt das Cyankakodyl, und krystallisirt bei langsamem Abkühlen in grossen Prismen, die von dem flüssigen, noch nicht erstarrten Theile der Substanz umgeben sind. Lässt man darauf, wenn etwa zwei Drittel der Masse in Krystallen angeschossen ist, den noch flüssigen Theil in den längeren Schenkel abfliessen, und wiederholt man diese Operation so lange, bis die abgegossene Masse bei dem Erstarren in dem längeren Schenkel keine gelbliche Farbe mehr zeigt, so darf man die im kürzeren Schenkel zurückbleibende Substanz als vollkommen rein betrachten.

Das auf diese Art erhaltene Cyankakodyl bildet über 33° C. ein ätherartiges, vollkommen farbloses, das Licht stark brechendes Liquidum, welches

bei einer Temperatur von 32°,5 C. * zu einem Haufwerk grosser demantglänzender Krystalle gesteht, die sich an das Glas anlegen und im Aeussern der Osmiumsäure gleichen. Die Substanz schiesst bei der langsamen Abkühlung in ausnehmend grossen Krystallen an, die man für sich erhalten kann, wenn man vor dem völligen Erstarren den noch flüssigen Theil abgiesst. Noch schöner erhält man die Krystalle, wenn man sie durch Sublimation bei gewöhnlicher Temperatur in einer etwas mit Wasser benetzten Glasröhre anschiessen lässt. Sie erreichen auf diese Art bisweilen eine Länge von 4 bis 5 Linien, und bilden wenig geschobene vierseitige Prismen mit kleinen Abstufungsflächen an den kleineren Seitenkanten, und sind an den Enden durch gegen die kleineren Seitenkanten gerichtete Zuschärfungen geschlossen. Ins Kochen geräth dieser Stoff erst bei einer Temperatur, die nicht weit von 140° C. zu liegen scheint. An der Luft erhitzt, entzündet er sich und verbrennt mit einer röthlich-blauen Flamme unter Verbreitung eines starken Rauchs von arseniger Säure. Im Wasser ist er wenig, in Aether und Alkohol dagegen sehr leicht löslich. Die Substanz scheint die giftigste unter den Kakodylverbindungen zu sein. Setzt man sich der Atmosphäre eines Zimmers aus, in dem nur einige Gran bei gewöhnlicher Temperatur verdampft sind, so tritt plötzlich Einschlafen der Hände und Füsse, Schwindel und Betäubung ein, die sich bis zur völligen Bewusstlosigkeit steigern kann. Diese Zufälle sind indessen nur von kurzer Dauer und ohne Nachwirkung, wenn man sich zeitig genug dem Einflusse der Substanz entzieht.

Silberoxydlösung bewirkt eine Fällung von Cyansilber. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird dadurch reducirt, salpetersaures Quecksilberoxyd dagegen nicht gefällt. Durch Quecksilberchlorid entsteht augenblicklich eine reichliche Fällung von Kakodyloxyd-Quecksilberchlorid. Die Auflösung mit Eisenoxyduloxydsalzen zersetzt, durch Kali gefällt und mit Essigsäure zur Wiederauflösung des Hydratniederschlags versetzt, liefert kein Berlinerblau; bei dem Wiederauflösen durch eine stärkere Säure erfolgt dagegen die Bildung desselben. Schwächere Säuren zersetzen die Substanz daher nicht, gegen stärkere hingegen verhält sie sich wie jedes andere lösliche Cyanmetall. Die

---

* Der Verf. bedient sich zur Bestimmung der Schmelzpunkte dieser Stoffe eines Verfahrens, das auch in anderen Fällen grosse Sicherheit und Bequemlichkeit gewährt. Man lässt einige Milligrammen der geschmolzenen Substanz in einen hohlen, äusserst dünnen Glasfaden treten, den man auf beiden Seiten abschmilzt. Indem man denselben in ein grosses, mit Wasser von verschiedenen Temperaturen angefülltes Gefäss taucht, ist es leicht, nach einigen Tastversuchen den Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt bis auf zwei bis drei Zehntel Grad genau zu bestimmen.

Analyse, bei der zur Stickstoffbestimmung eine besondere, später zu beschreibende Methode angewendet werden musste, gab folgende Resultate:

C	28,29	27,72	6	27,79
H	4,57	4,66	12	4,53
N	11,10	11,01	2	10,74
As	56,04	56,81	2	56,96
	100,00	100,00		100,00

Das spec. Gew. des Dampfs fand man = 4,63; die Rechnung giebt $\frac{18,191}{4} = 4,547$. Hieraus ergiebt sich das specifische Gewicht des hypothetischen Kakodyldampfes $= \frac{14,563}{2} = 7,281$.

5) Kakodylchlorür kann durch Destillation von Kakodyloxyd mit Chlorwasserstoffsäure nicht rein erhalten werden, weil sich zugleich ein Oxychlorid bildet, das durch wiederholte Destillation mit der Säure nicht völlig zersetzt wird. Um es frei von dieser Verunreinigung darzustellen, ist es am einfachsten, Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd mit höchst concentrirter Chlorwasserstoffsäure zu destilliren, das erhaltene Produkt, ohne es mit Wasser in Berührung zu bringen, über Chlorcalcium und Aetzkalk zu trocknen, und für sich der Destillation in einer mit Kohlensäure gefüllten, hermetisch verschlossenen Röhre zu unterwerfen.

Der auf diese Weise erhaltene Stoff bildet ein vollkommen wasserhelles ätherartiges Liquidum, welches bei — 45° C. noch nicht erstarrt, und sich nicht weit über 100° C. in ein farbloses Gas verwandelt, das sich von selbst an der Luft entzündet. Für sich erhitzt, verbrennt die Flüssigkeit mit einer fahlen Arsenikflamme, unter Absatz von Arsenik oder arseniger Säure, je nachdem die Luft zur völligen Verbrennung hinreicht oder nicht. In einer abgeschlossenen Atmosphäre von Sauerstoff erhitzt, explodirt die Verbindung auf das Heftigste. Bei langsamem Luftzutritt setzt sie sehr schöne wasserhelle Krystalle ab. In Chlorgas entzündet sie sich von selbst, und verbrennt unter Absatz von viel Kohle. An der Luft raucht sie nicht im Geringsten, verbreitet aber einen furchtbar durchdringenden und betäubenden Geruch, welcher den des Alkarsins an Stärke bei weitem übertrifft. In grösserer Menge bewirkt er einen solchen Reiz auf der Schleimhaut der Nase, dass diese anschwillt und die Augen mit Blut unterlaufen. Es sinkt im Wasser unter, und theilt demselben, ohne sich in bemerkbarer Menge darin aufzulösen, seinen penetranten Geruch mit. In Aether ist es ebenfalls unlöslich, Alkohol dagegen löst es in allen Verhältnissen auf. Verdünnte Salpetersäure nimmt den Stoff ohne Zersetzung auf, concentrirte dagegen bewirkt Entzündung und Explosion. Das Chlor lässt sich durch Silbersalze völlig aus dieser Auf-

lösung fällen. Trockner Aetzkalk und Baryt entzieht der Substanz keine Salzsäure. Auch durch Ueberleiten der Dämpfe über erhitzten Kalk wird nicht eher Chlorcalcium gebildet, bis die Temperatur bis zur völligen Zersetzung des Radikals gestiegen ist. Eine alkoholische Kalilösung zersetzt den Stoff unter Ausscheidung von Chlorkalium und Bildung einer flüchtigen ätherartigen, nicht chlorhaltigen Substanz (C_4 H_{10} As_2?), die leicht in Wasser und Alkohol löslich ist, und eigenthümlich durchdringend riecht. Durch trocknes Ammoniakgas wird der Stoff in eine weisse Salzmasse verwandelt, die mit Alkohol behandelt Salmiak zurücklässt. Auf die bei diesen Zersetzungen entstehenden Produkte wird man später zurückkommen. Schwache Säuren sind ohne Einwirkung. Schwefelsäure und Phosphorsäure dagegen machen Chlorwasserstoffsäure frei. Die Analyse mit chromsaurem Bleioxyd giebt:

C	17,83	17,57	4	17,32
H	4,37	4,34	12	4,24
As			2	53,34
Cl	22,90		2	25,10
				100,00

Das spec. Gewicht des Dampfs giebt der Versuch = 4,56, die Rechnung $= \frac{19{,}441}{4} = 4{,}86$.

6) Wasserhaltiges Kakodylchlorür. Leitet man über Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknetes Chlorwasserstoffgas, unter sorgfältiger Vermeidung des Luftzutritts, in reines Kakodyloxyd, so wird dasselbe mit grosser Heftigkeit unter bedeutender Erhitzung absorbirt. Die Flüssigkeit theilt sich dabei in zwei Schichten, indem sich zugleich eine kaum ein halbes Procent von der angewandten Substanz betragende Menge eines ziegelrothen Stoffes aussondert. Befindet sich die Flüssigkeit, um die schnell bis zum Kochpunkt steigende Erhitzung zu vermeiden, in einer Kältemischung, und fährt man mit dem Einleiten des Gases so lange fort, bis keine Absorption mehr stattfindet, so erhält man eine homogene Flüssigkeit, aus der schon bei Berührung mit eckigen Körpern eine grosse Menge Gas wieder entweicht. Erhitzt man das auf diese Art erhaltene Produkt in einer Atmosphäre von Kohlensäure, bis kein Gas mehr ausgetrieben wird, so theilt es sich wieder in jene beiden Schichten, die sich auch bei der Destillation in der Vorlage wiederfinden. Die obere ist dünnflüssig und zeigt alle Eigenschaften des Kakodylchlorürs, die untere dagegen besitzt eine so zähe dickflüssige Beschaffenheit, dass sie nicht durch fein ausgezogene Glasröhrchen aufgesogen werden kann. Da bei dieser Zersetzung ausser den erwähnten Stoffen keine anderen weiter entstehen, so kann die untere Schicht nichts anderes sein, als ein wasserhaltiges Chlorkakodyl. Dass diese Ansicht die richtige ist, ergiebt

sich zugleich aus dem Umstande, dass Chlorcalciumstücke in der erwähnten zähen Flüssigkeit zerfliessen und ein Chlorkakodyl zurücklassen, welches fast chemisch rein ist.

7) Kakodyljodür. Bei der Destillation von Kakodyloxyd mit concentrirter Jodwasserstoffsäure sammelt sich in der Vorlage unter dem mit übergehenden Wasser ein gelbliches ölartiges Liquidum an, aus dem sich bei dem Erkalten Krusten einer gelben festen Substanz absetzen, die bei langsamer Abkühlung in sehr schön ausgebildeten durchsichtigen rhomboidalen Tafeln anschiesst. Um die flüssige Substanz, welche Kakodyljodür ist, von dieser festen zu trennen, kühlt man die Vorlage in einer Kältemischung ab, trennt das allein flüssig bleibende Jodür und destillirt es noch einmal mit concentrirter Jodwasserstoffsäure. Das von dem festen krystallinischen Stoffe getrennte Eis liefert während des Aufthauens noch eine beträchtliche Menge des Jodürs, welches indessen weniger rein ist. Um es vom Wasser und der überschüssigen Jodwasserstoffsäure zu trennen, lässt man es in einer mit Kohlensäure gefüllten, hermetisch verschlossenen Glasröhre einige Tage mit Aetzkalk und Chlorcalcium in Berührung, und destillirt es zuletzt in einer ebenfalls hermetisch verschlossenen und mit Kohlensäure gefüllten Glasröhre; bis die Hälfte oder höchstens zwei Drittel übergegangen sind. Das auf diese Weise erhaltene Jodür bildet ein dünnflüssiges gelbliches Liquidum von einem Ekel erregenden, durchdringenden, dem Chlorkakodyl ähnlichen Geruche. Es besitzt ein bedeutendes specifisches Gewicht: Chlorcalcium schwimmt darauf, Aetzkalk dagegen sinkt darin zu Boden. Bei — 10° C. ist er noch flüssig. Der Kochpunkt scheint bedeutend über 100° C. zu liegen, jedoch destillirt die Flüssigkeit mit Wasserdämpfen leicht über. Der Dampf ist gelb gefärbt, wie das Gas der unterchlorigen Säure. An der Luft raucht die Substanz nicht; wird sie aber nur kurze Zeit der Luft ausgesetzt, so bilden sich sehr schöne prismatische Krystalle darin, welche die Gestalt geschobener vierseitiger Prismen besitzen, mit einer gegen die kleineren Seitenkanten gerichteten Abstumpfung. Das Jodkakodyl ist löslich in Aether und Alkohol, aber unlöslich in W. Schwefelsäure zersetzt es unter Ausscheidung von Jod; ebenso Salpetersäure. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit hellleuchtender russender Flamme unter Entwicklung von Joddämpfen. Gegen Sublimat verhält es sich wie die bereits betrachteten Körper. Die Analyse gab folgende Resultate:

C	10,21	10,76	10,84	4	10,55
H	2,58	2,62	2,61	12	2,58
As			31,47	2	32,43
J			55,25	2	54,44
			100,00		100,00

(Schluss folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber schwarzen Senf. Dr. WINCKLER fand bei einer Wiederholung der Versuche von FRÉMY und BUSSY die Resultate derselben bestätigt. SIMON's Sinapin konnte er nicht erhalten; vielleicht ist dasselbe ein myronsaures Salz. Myrosyn wirkt auf Amygdalin ganz wie Emulsin, dagegen scheint letzteres nicht die Bildung des Senföls aus dem myronsauren Kali einleiten zu können. (*Jahrb. für prakt. Pharm.* 1840. *S.* 89 — 93. und 118.)

Jalapenharz wird in grösster Menge und von schöner Qualität erhalten, wenn man die Jalape in Wasser bis zum jedesmaligen beginnenden Gähren der Brühe weichen lässt, ehe man der an Wasser löslichen Theilen erschöpften Wurzel das Harz selbst durch Alkohol entzieht. (*Jahrb. für prakt. Pharm.* 1840. *S.* 100.)

Feinst zertheilter Brechweinstein, nach C. HOFFMANN. Man löst 6 Unzen Brechweinstein in 32 Unzen kochendheissen Wassers, und fällt die Lösung mit 64 Unzen Weingeists. Der Verlust an Brechweinstein beträgt etwa eine halbe Drachme; den Alkohol gewinnt man durch Abdestilliren wieder. (*Jahrb. für prakt. Pharm.* 1840. *S.* 100.)

Destillirte Wässer. HERBERGER tritt aus eigner Erfahrung dem schon von anderer Seite her bekanntlich gegebenen Rathe bei, in kleinen Apotheken, wo der Consum destillirter Wässer gering ist, sich concentrirte Wässer zu bereiten und diese dann jedes Mal *ex tempore* zu verdünnen. (*Jahrb. für prakt. Pharm.* 1840. *S.* 97.)

Intelligenz-Blatt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld

Pharmaceutisches Central  Blatt.

23. Januar 1841. №. 4.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Untersuchungen über die Kakodylreihe, von Bunsen (Schluss). — *Ἑλληνικὴ Φαρμακοποιΐα. Pharmacopoea Graeca. Athenis*, 1837.

Kl. Mitth. Die in den Deckblättern der Haselnüsse enthaltene Säure. — Blasenstein eines Hundes. — Concretion im Zellgewebe einer Pferdeblase. — Sansons blauer Blutfarbstoff. — Prüfung äth. Oele auf Verfälschung mit Alkohol.

Untersuchungen über die Kakodylreihe, von Bunsen.

(Schluss.)

8) Kakodylbromür. Diese Verbindung, welche erhalten wird, wenn man höchst concentrirte Bromwasserstoffsäure mit Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd der Destillation unterwirft, bildet eine nicht rauchende gelbgefärbte Flüssigkeit, die in ihren Eigenschaften auf das Vollkommenste mit dem Chlorkakodyl übereinstimmt.

9) Kakodylfluorür wird auf dieselbe Art erhalten. Es bildet eine farblose Flüssigkeit von unerträglich widrigem und stechendem Geruch, die in Wasser unlöslich ist, aber ebenfalls eine Zersetzung durch dasselbe zu erleiden scheint. Da es Glas zersetzt, würde es nur in besonderen Platingefässen rein erhalten werden können.

10) Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd entsteht durch Einwirkung von Sublimat auf Kakodyloxyd. Versetzt man eine verdünnte alkoholische Lösung des letzteren mit einer gleichfalls verdünnten Sublimatlösung, so bildet sich ein voluminöser weisser Niederschlag, der aus einem Gemenge jener Verbindung mit Quecksilberchlorür besteht. Der penetrante Geruch der Flüssigkeit verschwindet dabei vollkommen. Durch Auspressen des erhaltenen Niederschlags zwischen Löschpapier, Wiederauflösen in kochendem Wasser und dreimaliges Umkrystallisiren kann man den Stoff leicht vom Quecksilberchlorür befreien und völlig rein erhalten. Die Darstellung gelingt noch leichter mit der Flüssigkeit, welche man durch langsame Oxydation des Kakodyl-

oxyds an der Luft erhält, und die in Alkohol leicht löslich ist. In beiden Fällen darf man indessen nie so viel von der Chlorverbindung hinzusetzen, dass die Auflösung geruchlos wird, weil ein Ueberschuss von Sublimat die gebildete Verbindung sogleich wieder zersetzt. Wendet man diese Vorsicht nicht an, so erhält man oft nur Quecksilberchlorür, und läuft Gefahr, die ganze Darstellung zu verlieren. Uebrigens eignet sich jede dem Oxyde entsprechende Verbindungsstufe des Kakodyls gleich gut zur Bereitung dieses Stoffes. Die Verbrennung desselben gelingt am besten mit Kupferoxyd in einem sehr langen Verbrennungsrohr, dessen vorderer Theil chromsaures Bleioxyd enthält. Da es nicht ganz vermieden werden kann, dass eine kleine Menge Quecksilberchlorür mit in das Chlorcalciumrohr übergeht, so wurden an dem etwas langen Stiele desselben zwei Kugeln angebracht, um das mit übergetriebene Chlorür für sich aufzufangen. Es setzte sich schon in der ersten Kugel vollständig ab, und konnte, nachdem der Apparat gewogen war, durch Abschneiden des Stiels und Austrocknen desselben genau bestimmt werden. Das Quecksilber wurde durch Verbrennung mit Kalk und chroms. Kali bestimmt. Die analytischen Resultate sind:

C	6,23	6,26	4	6,32
H	1,76	1,76	12	1,55
As	19,25		2	19,43
O	3,94		1	2,06
Hg	50,80	50,70	2	52,32
Cl	18,02		4	18,30
	100,00			100,00

Für die Formel $C_4\ H_{12}\ As_2,\ O + 2\ Hg\ Cl_2$ spricht folgendes Verhalten:

Versetzt man eine verdünnte Lösung des Körpers mit weniger Kalihydrat, als zur völligen Fällung des Sublimats erforderlich ist, so scheidet sich gelbes Quecksilberoxydhydrat aus, das sich, indem es oxydirend auf das ausgeschiedene Kakodyloxyd wirkt, nach wenigen Augenblicken in Quecksilberchlorür verwandelt. Dieses wird nun erst bei einem grösseren Zusatze von Kalihydrat, unter Ausscheidung von Quecksilberoxydul, zersetzt, welches letztere abermals oxydirend auf das frei gewordene Kakodyloxyd wirkt, und dadurch eine theilweise Reduction erleidet.

Bei dem Uebergiessen der Verbindung mit Jodwasserstoffsäure, entsteht augenblicklich rothes Quecksilberjodid, das sich unter Ausscheidung gelber ölartiger Tropfen in der überschüssigen Säure auflöst. Bei der Destillation geht diese ölartige Substanz über. Sie hat alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Jodkakodyls. In der Retorte bleibt jodwasserstoffsaures Quecksilberchlorid zurück. Chlorwasserstoffsäure zeigt ein ganz analoges

Verhalten. Es entsteht Chlorkakodyl und Sublimat. Die übrigen Wasserstoffsäuren bieten dieselben Erscheinungen dar.

Durch stärkere Sauerstoffsäuren, namentlich durch Phosphorsäure, wird die Verbindung kaum zersetzt. Bei der Destillation geht zwar Wasser über, welches nach Chlorkakodyl riecht, aber nur eine so geringe Menge davon enthält, dass sich kaum Spuren davon abscheiden.

Bei der Destillation mit phosphoriger Säure entsteht Chlorkakodyl unter Ausscheidung von Quecksilberchlorür, indem die Säure das Kakodyloxyd reducirt, dessen Radikal mit der Hälfte vom Chlor des Sublimats zusammentritt. Ein grösserer Zusatz von phosphoriger Säure bewirkt endlich eine vollständige Reduction des Quecksilbers. Metallisches Zinn, Quecksilber und alle den Sublimat reducirende Substanzen zeigen ein gleiches Verhalten. Goldchlorid und die leicht desoxydirbaren Metalloxyde werden in ihren Auflösungen durch das Kakodyloxyd-Quecksilberchlorid wie durch das freie Oxyd reducirt, indem Chlorwasserstoffsäure und Kakodylsäure entsteht.

Die Zersetzung, welche der Stoff bei dem Kochen für sich und namentlich bei einem Ueberschuss von Quecksilberchlorid erleidet, beruht auf demselben Grunde. Es entsteht Quecksilberchlorür, welches zu Boden fällt, Chlorkakodyl, welches mit den Wasserdämpfen entweicht, und Kakodylsäure, die in der Auflösung bleibt.

Der Stoff, welcher in der durch direkte Oxydation des Kakodyloxyds an der Luft entstandenen Flüssigkeit die Bildung der Quecksilberverbindung bedingt, bildet eine Flüssigkeit, die in ihrer Zusammensetzung fast vollkommen mit dem Alkarsin übereinstimmt, rücksichtlich ihrer Eigenschaften aber sehr weit davon absteht, indem sie an der Luft weder raucht, noch sich entzündet, und nur sehr langsam oxydirt wird. Die mit diesem Stoffe angestellten Versuche lassen es für den Augenblick noch unentschieden, ob derselbe als eine isomere Modification des Kakodyloxyds, oder als eine nach der Formel $Kd_2\ O_3$ zusammengesetzte höhere Oxydationsstufe betrachtet werden muss.

Das Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd bildet in dem Zustande, wie es durch Fällung erhalten wird, ein blendend weisses, krystallinisches Pulver. Aus seiner wässrigen Lösung scheidet es sich bei dem Abkühlen in grossen, äusserst zarten, atlasglänzenden Krystallschuppen aus. Bei langsamer Abkühlung kann es in kleinen rhombischen Tafeln mit Winkeln von ungefähr 60° und 120° krystallisirt erhalten werden. 100 Theile kochendes Wasser lösen 3,47 Theile auf; bei 18° C. enthält die Lösung nur noch 0,21 Theile. In Alkohol ist der Stoff ebenfalls löslich; kochender nimmt mehr davon auf, als kalter. Er ist vollkommen geruchlos. Gelangt aber nur das geringste Stäubchen davon in die Nase, so entsteht die Empfindung eines sehr lange

anhaltenden unerträglichen Geruches. Der Geschmack ist ekelhaft metallisch, und schon im geringsten Grade Uebelkeit erregend. In grösserer Menge wirkt die Substanz ausserordentlich giftig. Sie zersetzt sich bei dem Erhitzen leicht, und verflüchtigt sich an der Luft, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. In verschlossenen Gefässen geglüht, bildet sich, unter Ausgabe stinkender Dämpfe, ein Sublimat von Quecksilberchlorid, Calomel und Erytrarsin, indem eine lockere und poröse Kohle zurückbleibt, die an der Luft unter Verbreitung eines Arsenikgeruchs leicht ohne Rückstand verbrennt.

11) Quecksilberbromid-Kakodyloxyd entsteht ebenfalls aus dem Kakodyloxyd, oder dem daraus an der Luft erhaltenen gemischten Oxydationsprodukte auf Zusatz von Quecksilberbromid, und lässt sich durch Krystallisation leicht rein erhalten. Er bildet in diesem Zustande ein weisses krystallinisches Pulver, das einen kaum bemerkbaren Stich in das Gelbliche zeigt, und das weniger geneigt ist, aus seinen wässrigen Lösungen in Krystallblättern anzuschiessen, als die Chlorverbindung. Es zeigt ungefähr denselben Grad von Auflöslichkeit, wie die Chlorverbindung, ist ebenfalls geruchlos, ekelhaft metallisch schmeckend und durch Kochen der wässrigen Lösung leicht zersetzbar. In verschlossenen Gefässen schwach erhitzt, schmilzt es, bevor es anfängt, sich zu zersetzen. Bei stärkerem Erhitzen tritt eine Zersetzung ein; es entsteht Quecksilberbromid und -Bromür, welche sublimiren, und eine abdestillirende, stinkende, bromhaltige Flüssigkeit, während Kohle zurückbleibt. Bei dem Erhitzen an der Luft verbrennt der Stoff theilweise und verflüchtigt sich ohne Rückstand. Das übrige Verhalten und die Zersetzungen, welche er zeigt, sind genau dieselben, wie bei der entsprechenden Chlorverbindung.

12) Basisches Chlorkakodyl. Man erhält diesen Stoff bei der Behandlung des Chlorürs mit Wasser, oder noch leichter durch Destillation von Kakodyloxyd mit wässriger Chlorwasserstoffsäure. Bei der ersten behufs der nachstehenden Versuche vorgenommenen Darstellung wurden 40 Grm. Kakodyloxyd mit verdünnter Säure, und darauf mit Kreidepulver und Wasser bei völligem Luftausschluss destillirt. Das erhaltene Produkt über Chlorcalcium getrocknet und in einer Destillationsröhre gereinigt, zeigte bei der Analyse mit chromsaurem Bleioxyd folgende Zusammensetzung:

			Corrig. Mittel		
C	17,62	17,86	18,21	4	18,22
H	4,29	4,32	4,43	12	4,46
As	55,15		56,61	2	56,04
Cl	18,88	18,69	19,28	$1\frac{1}{2}$	19,79
O			1,47	$\frac{1}{4}$	1,47
			100,00		100,00

Das corrigirte Mittel beruht auf der Annahme einer, nicht zu vermeidenden, Sauerstoffverunreinigung von circa $2\frac{1}{2}$ p. c. Die Verbindung ist dann $= KdO + 3 KdCl_2$. Das spec. Gew. des Dampfs fand man = 5,46, die Rechnung giebt 5,35. — Diese basische Verbindung ist dem neutralen Chlorkakodyl sehr ähnlich, unterscheidet sich aber davon durch einen bei weitem milderen, indessen immer noch furchtbar durchdringenden Geruch, so wie durch die Eigenschaft, an der Luft weisse Dämpfe auszustossen. Ihr Kochpunkt liegt bei 109° C.

13) Basisches Bromkakodyl. Auch dieser Stoff zeigt die grösste Uebereinstimmung mit der entsprechenden Chlorverbindung, und wird auf dieselbe Art erhalten. Er raucht an der Luft, ist gelb gefärbt, und zeigt die Eigenthümlichkeit, bei dem Erwärmen farblos zu werden, bei dem Erkalten aber wieder seine ursprüngliche Farbe anzunehmen. Bei dem Erhitzen mit metallischem Quecksilber verwandelt er sich ohne Gasentwicklung in eine feste citronengelbe, leicht schmelzbare Substanz, die sich ohne Zersetzung in Dampf verwandeln lässt, und die, mit Wasser gekocht, in Quecksilber und eine rauchende, mit den Wasserdämpfen entweichende Substanz zerfällt. Bei stärkerer Erhitzung zersetzt sich der Stoff in Quecksilber, Quecksilberbromür und stinkende, arsenikhaltige flüchtige Produkte. Sonst stimmt die Verbindung ganz mit der vorigen überein. Die Analyse gab:

C	14,35	14,84	4	14,70
H	3,55	3,67	12	3,60
As	45,15		2	45,21
Br	34,60		$1\frac{1}{2}$	35,29
O	2,35		$\frac{1}{4}$	1,20
	100,00			100,00

14) Basisches Jodkakodyl entsteht gleichzeitig mit dem Jodkakodyl bei der Destillation von Kakodyloxyd mit Jodwasserstoffsäure. Es setzt sich in gelben krystallinischen Krusten aus der neutralen Verbindung ab. Um es zu reinigen, presst man es unter luftfreiem Wasser zwischen Löschpapier einige Male aus, wobei die neutrale flüssige Verbindung grösstentheils entfernt wird. Man kann sie auch durch Auflösen in absolutem Alkohol reinigen, aus dem sie bei dem Erkalten in schönen Krystallen anschiesst. Der anhängende Alkohol lässt sich durch abermaliges Pressen unter Wasser entfernen. Vom Wasser endlich wird sie dadurch befreit, dass man sie einige Tage im geschmolzenen Zustande mit Chlorcalciumstücken in Berührung lässt, und dann für sich in der früher beschriebenen Röhre zur Hälfte überdestillirt. Da dieser Stoff eine fast eben so energische Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt, wie das Kakodyloxyd, so ist es nicht möglich, ihn frei von den sich zugleich bildenden Oxydationsprodukten zu erhalten. Es gelingt

dies eben so wenig, wenn man die ursprüngliche Substanz zwischen mit Staniol umwickeltem Löschpapier in den Kasten einer Presse, durch welchen man einen ununterbrochenen Strom Kohlensäure leitet, anspresst. Bei dem Entfernen des Papiers aus dem Apparate und dem Eintauchen in Wasser erhitzt er sich durch die stattfindende Oxydation schon so bedeutend, dass er flüssig wird und gänzlich in das Papier eindringt. Man kann sich leicht überzeugen, dass bei der Destillation des Kakodyloxyds mit Jodwasserstoffsäure ausser der erwähnten neutralen und basischen Jodverbindung keine andere Substanz entsteht. Die in Frage stehende Substanz kann daher nur aus einer Verbindung von Jodkakodyl mit Kakodyloxyd, Wasser oder Jodwasserstoffsäure bestehen. Dass das letztere nicht der Fall ist, ergiebt sich aus dem Umstande, dass Kakodyljodür mit Jodwasserstoff digerirt oder destillirt unverändert bleibt. Dagegen gelingt es leicht, ihn durch Vermischen des Jodürs mit dem Oxyde direkt darzustellen. Diese beiden Stoffe lassen sich in allen Verhältnissen ohne sichtbare Veränderung im wasserfreien Zustande mit einander mengen. Fügt man aber einen Tropfen Wasser hinzu, so erstarrt die Auflösung augenblicklich zu einer gelben Krystallmasse, die alle Eigenschaften der durch Destillation des Kakodyloxyds mit Jodwasserstoffsäure erhaltenen Substanz besitzt, und die sich, wenn man sie mit einer Wasserschicht bedeckt, in denselben deutlichen Krystallen aus dem Wasser ausscheidet, wie man sie auch bei der auf die andere Weise erhaltenen Verbindung wahrnimmt.

Es bildet eine gelblich gefärbte krystallinische Masse, die aus ihren Auflösungen in schönen, vollkommen durchsichtigen, rhombischen Tafeln krystallisirt. Im Wasser ist die Substanz nur wenig, in Alkohol dagegen sehr leicht löslich. Sie schmilzt bei einer weit unter dem Kochpunkt des Wassers liegenden Temperatur, und lässt sich unverändert überdestilliren. An der Luft stösst sie dicke, weisse Dämpfe aus, erhitzt sich fast momentan, bis zum Flüssigwerden, und kann sich dabei selbst entzünden. Sie verbrennt mit russender Flamme unter Ausgabe von Joddämpfen. *(Annalen der Ch. und Pharm. XXXVII. S. 1 — 57.)*

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΦΑΡΜΑΚΟΠΟΙΙΑ. Pharmacopoea Graeca. Athenis 1837.

Diese schon im Jahre 1837 erschienene griechische Pharmacopoe ist uns jetzt erst zugekommen, und hiedurch die Anzeige derselben bis jetzt verzögert worden. Es ist die erste, welche seit Gründung des neuen Griechenlands unter königlicher Auctorität herausgegeben worden ist, und den Will-

kühnlichkeiten in Anfertigung der Heilmittel ein Ende zu setzen bestimmt ist. Die Pharmacopoe ist in lateinischer und neugriechischer Sprache abgefasst, so dass auf der gebrochenen Seite der lateinische und neugriechische Text neben einander gestellt sind. In der Vorrede entschuldigen sich die Verfasser, dass sie sich der neugriechischen Sprache allein nicht hätten bedienen können, weil sie noch wegen vieler Worte beengt ist, und nicht wenige neue Benennungen hätten eingeführt werden müssen. Bei den in Deutschland edirten Pharmacopoeen hat man es bis jetzt nicht für nöthig erachtet, dem lateinischen Texte denselben auch in der Muttersprache beizufügen, weil man mit Recht von den Aerzten und Apothekern hinlängliche Kenntniss der lateinischen Sprache verlangt, dass sie die in dieser Sprache abgefassten Beschreibungen und Vorschriften verstehen, der Gebrauch einer Pharmacopoe aber nicht für das grössere Publikum, sondern nur für Aerzte und Apotheker bestimmt ist. Die in England und Frankreich herrschende Sitte, die Landespharmacopoe allein in der Landessprache abzufassen, hat in Deutschland keine Nachahmung gefunden, und möchte auch bei dem wissenschaftlichen Standpunkte der Aerzte und Apotheker in Deutschland, für welche doch allein die Pharmacopoeen bestimmt sind, nicht nöthig sein. Dass in der vorliegenden Pharmacopoe dem lateinischen Texte auch der neugriechische beigefügt worden, dazu mögen die Herren Herausgeber ihre Gründe gehabt haben, von denen es vielleicht wünschenswerth wäre, dass sie nicht existirten; einer Entschuldigung aber wegen des gleichzeitigen lateinischen Textes bedurfte es wohl nicht.

Als Autoren der Pharmacopoe haben sich genannt: Bouro, Prof. der Pathologie und Therapie, Landerer, Prof. der Chemie, und Sartori, Hofapotheker. In der Vorrede werden die Gründe angegeben, die zur Ausarbeitung einer gesetzlichen Landes-Pharmacopoe bewogen haben, und die gewiss als genügend anerkannt werden müssen, denn die Aerzte und Apotheker, aus den verschiedenen Schulen in Griechenland eingewandert, bezeichnen und bereiten die Heilmittel, wie Jeder es von seinen Lehrern gelernt hat, wovon grosse Verwirrung und grosse Unbequemlichkeit sowohl für die Kranken, als selbst für die Aerzte und Apotheker die Folge ist. Diesen Uebelständen musste durch Herausgabe einer mit gesetzlicher Autorität versehenen Pharmacopoe abgeholfen werden. In dieselbe wurden nun alle, sowohl alte als neue Heilmittel, deren sich die Aerzte in Griechenland bedienen, aufgenommen, dann aber auch diejenigen hinzugefügt, welche in gewisser Hinsicht der Aufnahme würdig waren.

Die eigentliche Pharmacopoe zerfällt in zwei Theile. Im ersten wurden alle diejenigen Heilmittel aufgenommen, welche der Handel darbietet, im zweiten diejenigen, welche vom Apotheker selbst bereitet werden sollen oder be-

reitet werden können, mit Hinzufügung ihrer Bereitungsweise. Diejenigen Präparate, welche in den chemischen Fabriken von der gehörigen Güte und Reinheit vorkommen, von den Apothekern aber nicht ohne viele Arbeit und Gefahr bereitet werden können, sind im ersten Theile als Handelsartikel aufgenommen, so dass es dem Gutdünken des Apothekers überlassen ist, ob er sie anderswoher beziehe, oder sie selbst bereite. Jedoch muss der Apotheker über ihre Güte und Unverfälschtheit Rechenschaft geben.

Die Anordnung ist die alphabetarische, und der Kürze wegen sind jedem Medikament alle gebräuchlichen Theile desselben beigegeben, und so finden sich z. B. Altheawurzel, Kraut und Blumen unter *Althaea*.

Als Benennungen der Heilmittel wurden diejenigen gewählt, welche am meisten bekannt sind, mit Ausnahme der chemischen Präparate, bei welchen diejenigen Benennungen vorgezogen wurden, welche mehr der Wissenschaft entsprechen. Beiden wurden aber die Synonyme und zugleich die englischen, französischen, italienischen, und bei den käuflichen Heilmitteln auch die deutschen und türkischen Namen hinzugefügt.

Nach Beschreibung der physischen und chemischen Beschaffenheit jedes Heilmittels sind überall, wo es nöthig war, aufs Genaueste die Merkmale angegeben, an welchen jede Verfälschnng und jede von einer fehlerhaften Bereitungsweise herrührende Beimischung erkannt werden kann.

Für Darstellung der pharmaceutischen Präparate wurde mit Benutzung mehrerer gelehrten Werke und der neuesten Pharmacopoeen anderer Nationen die beste Bereitungsweise ausgewählt. Bei den käuflichen, in Griechenland wachsenden Arzneimitteln ist die Zeit der Einsammlung angegeben, die Art ihrer Aufbewahrung, und zugleich das königliche Decret über die Gifte vom 2. April 1835 in Erinnerung gebracht.

Als ein dritter Theil der Pharmacopoe sind die sogenannten Reagentien hinzugefügt, wobei nicht allein die nothwendigsten aufgenommen sind, sondern was auch sonst zur Prüfung der Arzneimittel nützlich zu sein schien.

Soweit die Vorrede. Wir kommen jetzt zu dem Inhalte der Pharmacopoe selbst, und zwar zunächst zu dem ersten Theile derselben, mit der Ueberschrift: *Materia pharmaceutica*.

Dieser Theil enthält 392 Arzneimittel, einfache vegetabilische, wie animalische und zusammengesetzte. Bei den Pflanzen sind Klasse und Ordnung nach dem Sexualsysteme, auch nach dem natürlichen Systeme die Familie angegeben. Die Beschreibungen, denen offenbar die in der preussischen Pharmacopoe gegebenen zum Grunde gelegt worden, sind kurz, aber hinreichend bezeichnend und genügend. Der Essig wird nur von solcher Stärke verlangt, dass 20 Th. desselben 1 Th. kohlensaures Kali neutralisiren; nach den meisten Pharmacopoeen müssen schon 16 Th. Essig hierzu ausreichen, und

gewöhnlich leistet jetzt der Essig noch mehr, als gefordert wird. Bei *Acidum nitricum concentratum* sind als Synonyme aufgeführt: *Acidum nitroso-nitricum s. nitricum fumans, Spiritus Nitri fumans.* Dass aber beide Präparate von verschiedener chemischer Beschaffenheit sind, ist ja schon durch die verschiedenen wissenschaftlichen Benennungen ausgesprochen, so dass eine solche Vermischung in einer Pharmacopoe etwas Auffallendes hat. Das als *Acidum nitricum conc.* aufgenommene Präparat ist nicht dieses, sondern das *Acidum nitroso-nitricum.* Bei *Acidum nitricum dilutum crudum* finden wir *A. zooticum* als synonym aufgeführt, was uns bis jetzt nicht bekannt war. *Alcohol venale* ist der gewöhnliche *Spiritus frumenti,* was weder durch die Bedeutung des ursprünglich arabischen Wortes, noch durch Sprachgebrauch gerechtfertigt wird, welcher vielmehr mit Recht nur den reineren, wenig Wasser haltenden Spiritus Alkohol nennt. Die bittern Mandeln enthalten nicht, wie bei *Amygdalae amarae* angegeben ist, Blausäure, sondern nur die nöthigen Bestandtheile zur Bildung derselben; dass sie *veneni instar* aufbewahrt werden sollen, ist zuviel verlangt. Wenn bei *Bismuthum* angegeben ist, dass es durch Ausschmelzen aus Schwefelwismuth bereitet werde, so ist dies nur zum geringeren Theile richtig, indem das Wismuth am häufigsten gediegen vorkommt. Die Butter heisst hier *Butyrum oville,* und wird *ex cremore Lactis ovilli agitato* gewonnen; die aus der Kuhmilch bereitete Butter darf also nicht angewandt werden. *Carbo animalis* wird *combustione substantiarum animalium, praesertim ossium Mammalium* erhalten; es ist wohl nicht nöthig, den grossen Unterschied zwischen den beiden Verbrennungs-Produkten näher anzugeben, da er zu allgemein bekannt, wie auch, dass nur das letztere das als synonym aufgeführte „gebrannte Elfenbein“ ist. Dass *Bubon Galbanum s. Selinum Galbanum* noch als die fraglichen Mutterpflanzen des Mutterharzes angeführt sind, erklärt sich dadurch genügend, dass die Pharmacopoe bereits über drei Jahre alt ist. Dass der Graphit 4 — 6 p. c. Eisen enthält, berechtigt nicht dazu, ihn, wie hier geschieht, *Supercarburetum s. Carburetum Ferri nativum* zu nennen; die preussische Pharmacopoe bezeichnet ihn richtig: *e carbonio constans.* Als *Helleborus niger* ist die in der Schweitz und im südlichen Deutschland einheimische Pflanze aufgenommen, und nur in einer Anmerkung gesagt, dass *Helleborus niger Tournef.* auf den Gebirgen Griechenlands und Kleinasiens häufig vorkommen, und dass die schon von den Alten gesammelte Wurzel an Heilkraft ganz gleich sei. Hiernach ist kein Grund einzusehen, warum die einheimische Wurzel nicht als Heilmittel in die Pharmacopoe aufgenommen wurde, und warum man der ausländischen den Vorzug einräumte. *Hydrargyrum* soll bei der Prüfung mit Reagentien auch nicht einmal eine Spur von Blei oder irgend einem andern Metalle verrathen. Wo soll aber der Apothe-

ker ein solches Quecksilber hernehmen, von welchem Handelsorte ist ein solches käufliches Quecksilber zu beziehen? Bei den an das käufliche Quecksilber gestellten Anforderungen war es ferner gar nicht nöthig, im zweiten Theile *Hydrargyrum depuratum* aufzunehmen, und eine Reinigung des Quecksilbers durch Destillation vorzuschreiben. *Jodium s. Jodina* wird, freilich nach Vorgang der preussischen Pharmacopoe, ein *Praeparatum chemicum e cineribus etc.* genannt; indessen verstehen wir unter einem chemischen Präparat doch eigentlich wohl etwas Anderes; Ref. würde vorschlagen: *Substantia elementaris e cineribus etc. praeparata. Kali muriaticum oxygenatum.* Man wusste schon vor 1837, dass es keine oxydirte Salzsäure und Verbindungen derselben giebt; es ist wohl endlich an der Zeit, Benennungen, die auf längst als irrig erkannten Voraussetzungen gegründet waren, wie die eben angeführte, ferner *Calcaria muriatica oxygenata, Acidum muriaticum oxygenatum* (im 2ten Theile), nicht an die Spitze zu stellen, und die wissenschaftlich als richtig anerkannten in die Synonyme zu verweisen, sondern die Sache umzukehren. *Mentha piperita* ist *planta anglicana, in hortis culta;* hierdurch wird die Angabe Pouqueville's, dass die Pfeffermünze auch in Griechenland wildwachsend vorkomme, zweifelhaft, denn es lässt sich nicht annehmen, dass, wenn es sich wirklich so verhielte, dies den Herausgebern der Pharmacopoe unbekannt geblieben sein sollte. Als die Mutterpflanze des *Styrax liquidus* wird der in Amerika einheimische *Liquidambar styraciflua* bezeichnet; die von dem Balsam gegebene Beschreibung passt aber ganz auf den gewöhnlich im Handel vorkommenden, aus dem Morgenlande zu uns gelangenden flüssigen Storax, der nach Blume von *Liquidambar Altingia* und verwandten Arten herkommt. Als Schwefel sind nur die sogenannten *Flores Sulphuris* officinell; warum nicht auch der gewöhnliche Stangenschwefel in pharmaceutischen Gebrauch gezogen werden soll, sieht Ref. nicht ein. *Tragacanthae Gummi* wird von dem im Pelopones auf den Gebirgen ungemein häufigen *Astragalus aristatus* gesammelt.

Dass unter den in diesem Theile der Pharmacopoe aufgenommenen 392 Arzneimitteln sich auch viele entbehrliche finden müssen, bedarf keiner besondern Erwähnung, jedoch ist hierbei nicht ausser Acht zu lassen, dass sich in Griechenland Aerzte aus den verschiedensten Ländern zusammengefunden haben, deren Anforderungen an den in den Apotheken vorräthig zu haltenden Heilapparat ohne Zweifel sehr verschieden ist, und für jetzt noch berücksichtigt werden mussten. Auch sind unter dieser Anzahl eine nicht unbedeutende Menge chemischer Präparate, die aus den Fabriken bezogen werden, wie Chinin, Morphin, Strychnin, *Natrum carbonicum acidulum* u. s. w., zu deren Bereitung jedoch auch im 2ten Theile Vorschriften ertheilt sind, ent-

halten. Von den dieser Pharmacopoe eigenthümlichen Heilmitteln sind zu erwähnen: *Hyoscyamus albus* neben *H. niger*, *Ignatiae Semen*, *Jujubae*, *Coffea*, *Fructus Cydoniorum* neben *Semen*, *Dactyli* (Datteln) von *Phoenix dactylifera*, *Elaterii Pepones*, die unreifen Früchte, die Springgurken, von *Momordica Elaterium*, *planta apud nos maxime vulgaris*, *Lactucarium*, *Terebinthina pistacina* von der auf Chios häufigen *Pistacia Terebinthus*. Dass Lackmus unter die Heilmittel aufgenommen worden, ist wohl nur ein Versehen, es gehört in den dritten Theil der Pharmacopoe unter die Reagentien, wo sich auch das Lackmuspapier findet. *China rubra* ist nicht aufgenommen worden, was bei der schlechten Beschaffenheit der jetzt häufig im Handel vorkommenden rothen Chinarinde nur zu billigen ist; mit einer guten braunen und Königs-Chinarinde können die Aerzte schon ausreichen.

Hinsichtlich der Nomenclatur der in diesem ersten Theile vorkommenden chemischen Präparate findet sich der Gebrauch der Sylbe *sub* nicht überall gerechtfertigt. Wenn der Grünspan *Cuprum subaceticum* genannt wird, so soll, dem gewöhnlichen Sprachgebrauche gemäss, dadurch angedeutet werden, dass mit dem Kupferoxyd nicht die erforderliche Menge Essigsäure verbunden sei, um ein neutrales Salz zu geben; wenn aber ferner *Ammonium*, *Kali* und *Natrum* gleichfalls als *subcarbonicum* bezeichnet werden, so sind bekanntlich die Verbindungen des Kali's und Natrons mit der Kohlensäure in diesen Salzen die neutralen, in welchen 1 At. Base mit 1 At. Säure verbunden ist; so dass also die Bezeichnung derselben als *salia subcarbonica* eine Unrichtigkeit ausspricht, und dieses ist noch mehr der Fall bei *Ammonium subcarbonicum*, in welchem das Verhältniss der Säure sogar ein überwiegendes ist, indem hier 2 At. Base mit 3 At. Säure verbunden sind. Dass diese Salze eine alkalische Reaction beibehalten, liegt also nicht in dem geringeren stöchiometrischen Verhältniss der Säure zur Base, was durch das Vorwort *sub* angedeutet wird, sondern in der schwachen Acidität der Säure und der starken Basicität der Basen. Wäre die hier angenommene Bezeichnung die richtige, so müssten alle zwar dem stöchiometrischen oder vielmehr Sättigungscapacitäts-Verhältnisse entsprechend zusammengesetzten Salze, die aber eine entschieden saure Reaction zeigen, wie die meisten Metallsalze, die Thonerdesalze u. s. w., mit dem Vorworte *super* bezeichnet werden, also z. B. *Argilla supersulphurica* u. s. w. Eine solche Umänderung der gebräuchlichen Nomenclatur hat gewiss nicht in der Absicht der Herren Verfasser gelegen. So wird ferner der Borax *Natrum subboracicum* genannt, und dann als synonym hinzugesetzt: *Subboras s. Hypoboras*. Nehmen wir für die Borsäure die der Kieselsäure entsprechende Zusammensetzung aus 1 Atom Radical und 3 Atomen Sauerstoff an, so ist der Borax

ein saures Salz, das auf 1 Atom Base 2 Atome Säure enthält, welches aber, ganz wie das zweifach kohlensaure Natron, wegen schwacher Acidität der Säure und starker Basicität des Alkali, eine alkalische Reaction beibehält, und ungeachtet derselben als *Hyper- s. Superboras* bezeichnet werden müsste. Selbst wenn wir, nach der früher gebräuchlichen Annahme, das Atomgewicht der Borsäure verdoppeln, und sie als aus 2 At. Radical und 6 At. Sauerstoff zusammengesetzt ansehen, kann der Borax wohl als ein neutrales, nicht aber als basisches Salz betrachtet werden, und die Benennung desselben: *Natrum subboracicum* bleibt auch dann noch eine unrichtige. Noch eine hierher gehörige, die Nomenclatur betreffende Bemerkung müssen wir uns erlauben. *Lithargyrum* heisst hier *Plumbum oxydulatum*, das *Minium* aber *Plumbum oxydatum*, ersteres also Bleioxydul, letzteres Bleioxyd. Oxyde aber werden nur diejenigen Verbindungsstufen der Radicale mit Sauerstoff genannt, die eben in diesem Verhältniss mit andern Oxyden eine chemische Verbindung eingehen können; von dem Blei kennen wir nur eine einzige Verbindungsstufe, und diese ist die Bleiglätte, das *Lithargyrum*, das wir, eben weil sie die einzige ist, Oxyd nennen, so dass ein Bleioxydul gar nicht existirt, oder wenigstens nicht bekannt ist. Die Mennige gehört zu den Superoxyden, und da wir von dem Blei zwei dergleichen kennen, ein rothes, die Mennige, und ein braunes, so nennen wir ersteres Superoxydul und letzteres Superoxyd. Warum die Herren Verfasser von diesen gebräuchlichen, die chemische Beschaffenheit der Verbindungen sehr gut bezeichnenden, ihnen ja bekannten Benennungen abgewichen sind, dafür weiss Ref. keinen Grund aufzufinden. Dass die von ihnen gewählten Benennungen der Wissenschaft mehr entsprechen, lässt sich doch nicht behaupten.

Wir gehen zu dem zweiten Theile der Pharmacopoe über, welcher die Ueberschrift führt: *Technica pharmaceutica.* Wir finden hier 469 Arzneimittel. Bei der auch hier beobachteten alphabetarischen Anordnung ist durch eine kleine Unachtsamkeit *Acidum citricum* zwischen *Acetum camphoratum* und *Acetum Colchici* gerathen. *Acidum aceticum* hat den Beisatz *concentratum*, der unnöthig erscheint, da es die einzige officinelle, zum innern wie zum äussern Gebrauch bestimmte Essigsäure ist, und es weder ein *tenue* noch *dilutum* hier giebt; sie wird aus Bleizucker bereitet. Die Benzoësäure soll nach beiden Methoden, sowohl durch Sublimation als auf nassem Wege, dargestellt und vorräthig gehalten werden; zur Darstellung der letztern soll Benzoë mit kohlensaurer Kalilauge ausgekocht, und aus dieser die Benzoësäure durch Schwefelsäure ausgefällt werden, sie soll dann ein weisses krystallinisches Pulver und in gelinder Hitze völlig flüchtig sein. Die auf diese Weise gewonnene Säure kann aber diese Eigenschaften nicht haben, denn die kohlensauren fixen Alkalien lösen neben der Benzoësäure auch viel Harz

aus der Benzoë auf, welches daher auch die preussische Pharmacopoe vor der Fällung der Säure durch eine geringe Menge Schwefelsäure abzuscheiden vorschreibt, und, wenn dieses nicht geschieht, der auf einmal niedergeschlagenen Säure so fest anhängt, dass sie davon nicht durch Abwaschen mit Wasser befreit werden kann, und dadurch beinahe braun gefärbt erscheint. Eben so wenig ist es eine Verbesserung der erwähnten Vorschrift, dass die Benzoë mit kohlensaurem Kali statt mit kohlensaurem Natron gekocht werden soll, denn die Schwefelsäure giebt mit dem ersteren ein ziemlich schwer, mit dem letzteren ein leicht lösliches Salz, so dass sich das schwefelsaure Kali nur durch sehr lange fortgesetztes, mit nicht unbedeutendem Verlust an Säure verbundenes Auswaschen entfernen lässt, und leicht die Säure dadurch verunreinigt zurückbleibt. Zweckmässiger ist es, die Benzoë mit Kalk auszukochen, und aus den heiss filtrirten Flüssigkeiten die Benzoësäure durch Salzsäure auszufällen, weil die Kalkerde mit dem Harz eine fast unlösliche Verbindung eingeht. Die Borsäure, die wohl jetzt noch unter die Heilmittel aufzunehmen kein Grund mehr vorhanden ist, soll aus der Boraxlösung durch Schwefelsäure gefällt werden; auch hier ist es besser, Salzsäure anzuwenden. Bei der durch Oxydation des Phosphors mittels Salpetersäure darzustellenden, allein officinellen Phosphorsäure ist auf eine Verunreinigung derselben mit arseniger Säure keine Rücksicht genommen. Die *Tinctura ferri acetici aetherea* heisst hier: *Aether acetico-alcoholicus ferruginosus;* der Aether ist hier aber nicht das hauptsächlichste Ingrediens, denn in 12 Unzen Flüssigkeit ist nur eine Unze Essigäther enthalten, so dass die neue Benennung wohl nicht als eine Verbesserueg der alten anzusehen ist, welche das *ferram aceticum* als Hauptmittel bezeichnet. Ebenso ist zu bezweifeln, dass die hier gewählten neuen Namen: *Aether muriatico-alcoholicus, Aether nitrico-alcoholicus, Aether sulphurico-alcoholicus* und *Aether sulphurico-alcoholicus ferruginosus* die alten bekannten Namen verdrängen werden. Der sogenannte *Aether sulphuricus,* der bekanntlich nichts sulphürisches enthalten muss, soll nach der alten Methode bereitet werden. 20 Theile Destillat sollen mit 1 Th. Kalkhydrat zwei Tage hindurch unter öfterem Umschütteln stehen bleiben. Der von dem rückständigen Fluidum abgesonderte und aus einer Glasretorte für sich destillirte Aether soll ein spec. Gew. von 0,750 — 0,760 haben. Die preussische Pharmacopoe verlangt zwar auch keinen chemisch reinen Aether, jedoch einen von 0,730 — 0,740 spec. Gew., und wir können auch hier wieder das Abweichen von der dort gegebenen Vorschrift nicht als eine Verbesserung anerkennen, denn das Kalkhydrat wird dem Aether nur wenig Wasser und gar keinen unzersetzten Alkohol entziehen, welches letztere nur durch Waschen des Aethers mit verdünnter Aetzkalilauge oder mit Kalkmilch bewirkt werden kann; eine nachherige Rectifi-

cation des gewaschenen Aethers über Chlorcalcium giebt ein zum medicinischen Gebrauche hinreichend reines Destillat von 0,730 — 0,740 spec. Gewicht, doch darüber hinaus darf das spec. Gew. des in Rede stehenden Präparats nicht gehen. Dass die Verf. es mit der Nomenclatur nicht genau genommen haben, sehen wir wieder an *Alcohol absolutum*, worunter dem gewöhnlichen Sprachgebrauche gemäss Alkohol ohne allen Wassergehalt verstanden wird, und den sie in ihrer Muttersprache *Οἰνόπνευμα λείφυδρον*, d. h. wasserfreien Weinspiritus, nennen; nichts desto weniger darf ihr *Alcohol absolutum* nur ein spec. Gew. von 0,820 — 0,830 haben, d. h. er kann noch 6 bis fast 10 p. c. Wasser enthalten. Wenn nun diejenigen, denen die Landes-Pharmacopoe gleichsam als Gesetzbuch gelten soll, in wissenschaftlichen Lehrbüchern die Angabe finden, dass der wasserfreie Weingeist bei der gewöhnlichen Temperatur von $12\frac{1}{2}°$ R. nur ein spec. Gew. von 0,796 hat, so werden sie leicht verleitet werden können, ihrer Landes-Pharmacopoe auch in andern Dingen das nöthige Vertrauen zu entziehen. Die preussische Pharmacopoe nennt ihren stärksten Alkohol von 0,810 — 0,820 *Spiritus vini alcoholisatus*, eine, wie uns scheint, ganz zweckmässige Benennung. Ausser dem erwähnten *Alcohol absolutum* finden wir hier noch einen Alkohol von 0,840 und einen *Alcohol dilutum* von 0,900 spec. Gew. *Pondus specificum* der preuss. Pharm. ist hier in *gravitas specifica* umgeändert. *Ammonium succinicum liquidum* wird durch Neutralisation von 4 Theilen *Ammonii subcarbonici pyro-oleosi liquidi* mit 1 Th. *Acid. succ.*, oder soviel als nöthig ist, bereitet, wodurch ein Präparat von wechselnder Stärke erhalten werden muss, wenn gleich dasselbe von unveränderlicher spec. Schwere, nämlich von 1,110, verlangt wird. *Calcaria extincta*, wie es als synonym von *Calcaria hydrata*, ferner bei *Calcaria sulphurata* und *Calcaria sulphurato-stibiata* in der zur Bereitung dieser Präparate ertheilten Vorschrift vorkommt, heisst ausgelöschter Kalk; Ref. erinnert sich nicht, diese lateinische Benennung für Kalkhydrat, *Hydras calcicus*, anderswo gelesen zu haben. In die Vorschrift zu den officinellen *Candelae fumales* geht auch Zucker ein. *Carbo animalis praeparatus* wird durch Digestion von 3 Th. *Carbo animalis* mit 1 Th. Salzsäure erhalten; welche *Carbo animalis* aus dem ersten Theile soll aber hierzu genommen werden, die durch das Brennen thierischer Substanzen, oder die von den Knochen der Säugethiere? Nimmt der Pharmaceut die erstere, so wird er sich derselben, wenn er sie auch recht fein gepulvert hat, vergebens als Entfärbungsmittel bedienen, wie bei *Chinium sulphuricum* vorgeschrieben ist. Sollte wohl *Chinium tannicum*, aus der mittels verdünnter Schwefelsäure bereiteten Auflösung des schwefelsauren Chinins durch Galläpfelaufguss gefällt, ein arzneilich wirksames Präparat sein, das die Aufnahme in die Landes-Pharmacopoe verdiente? Synonym mit *Cuprum sulphurico-*

ammoniatum soll *Sulphur Cupri et Ammoniae* sein; das ist es aber keinesweges, denn der letztere Name bezeichnet das allerdings existirende Doppelsalz aus 1 At. schwefels. Kupferoxyd und 1 At. schwefels. Ammoniumoxyd, welches aber von dem officinellen Präparate, von BERZELIUS basisches schwefelsaures Ammoniak-Kupferoxyd genannt, wesentlich verschieden ist.

(Schluss folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Die in den Deckblättern der Haselnüsse enthaltene Säure ist nach den Versuchen von JOHN Aepfelsäure. (*Arch. der Pharm. XXIV. S.* 28 — 30.)

Blasenstein eines Hundes. DU MÈNIL fand in einem solchen, concentrisch geschichteten, weissgelblichen, von 1,955 spec. Gew. 51,6 p. c. organische Substanz und Wasser, 43,9 bas. phosph. Kalk, 4,5 phosphors. Ammoniakmagnesia. (*Arch. der Pharm. XXIV. S.* 135 — 138.)

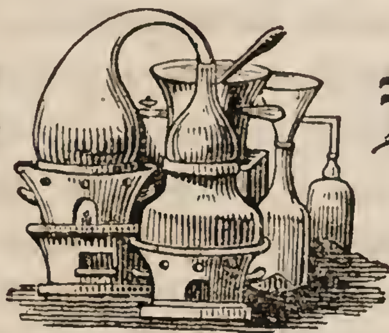
Concretion im Zellgewebe einer Pferdeblase. Das Zellgewebe der Urinblase eines Pferdes war ganz von einer kreideartigen Masse durchdrungen, welche nach DU MÈNIL 25 p. c. thierische Faser, 12,5 glutinöse Materie, 56,2 phosph. Kalk und 6,3 kohlens. Kalk enthielt. (*Arch. der Pharm. XXIV. S.* 138.)

SANSONS blauen Blutfarbstoff konnte FR. SIMON bei wiederholten Versuchen nicht darstellen. (*Arch. der Pharm. XXIV. S.* 139—141.)

Prüfung äth. Oele auf Verfälschung mit Alkohol geschieht nach BORSASELLI (und BRANDES fand dies am Citronenöl bestätigt) am besten durch Chlorcalcium. Ganz trocknes Chlorcalcium löst sich in alkoholhaltigem Oele auf und bildet am Boden eine flüssige Schicht; bei sehr wenig Alkoholgehalt verändern die Stückchen wenigstens ihre Form; in ganz reinem Oele bleibt das Chlorcalcium völlig unverändert. (*Arch. der Pharm. XXIV. S.* 113.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld

Pharmaceutisches

Central  Blatt.

30. Januar 1841. №. 5.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΦΑΡΜΑΚΟΠΟΙΙΑ. *Pharmacopoea Graeca. Athenis* 1837.

(Schluss.)

Die Extracte sollen in kupfernen verzinnten Gefässen bereitet werden; die preuss. Medicinalbehörde hat, wie uns dünkt mit Recht, den Gebrauch solcher Geschirre ganz und gar untersagt, indem die zum innerlichen Gebrauche bestimmten Arzneimittel in Geschirren vom reinsten englischen Zinn bereitet werden müssen, die äusserlichen Heilmittel aber ohne Nachtheil in blank gescheuerten kupfernen Geschirren bereitet werden können. Die narcotischen Extracte, unter denen wir ein *Extr. Hyoscyami albi et H. nigri* finden, werden nach der in der preuss. Pharmacopoe gegebenen Vorschrift dargestellt. *Extract. Angelicae, Calami, Columbo, Cort. Aurant., Cubebarum, florum Arnicae, Gratiolae, Helenii, Hellebori nigri, Rad. Arnicae* und *Senegae* werden durch zweitägige Digestion mit einer Mischung von 3 Th. *Alcohol dilut.* und 5 Th. Wasser bereitet. *Hydrargyrum aceticum* wird aus dem verdünnten *Hydrargyrum nitricum oxydulatum liquidum* durch *Kali subaceticum liquidum* gefällt; eine Vorschrift zu *Kali subaceticum* ist aber nicht aufzufinden, so dass es wohl *Kali aceticum liquidum* heissen soll, obgleich sich unter den am Ende des Werks zahlreich angegebenen Verbesserungen hierüber nichts vorfindet. Dieses Salz wird nur in flüssiger Form vorräthig gehalten, und durch Neutralisation von 1 Th. *Kali subcarbonicum* mit 2 Th. *Acidum aceticum conc.* bereitet; so dass es eine spec. Schwere von 1,230

— 1,235 haben muss. *Kali arsenicosum liquidum* enthält in anderthalb Drachmen einen Gran Arsenik. Zur Darstellung des Morphins ist die Vorschrift der preuss. Pharm. aufgenommen worden. Das *Natrum subcarbonicum siccum*, wie gewöhnlich dadurch erhalten, dass man die gröblich zerriebenen Krystalle des gereinigten *Natrum subcarbonicum* der gelinden Wärme der Sonne oder eines Ofens aussetzt, wird hier als völlig wasserleer angenommen, denn es wird von ihm angegeben, dass 37 Th. des trocknen Salzes 100 Th. des krystallisirten gleich sind. Diese Angabe ist aber nicht richtig, denn sie gilt nur für das völlig wasserleere Salz, welches aber eine Wärme von 70 bis 80° R. erfordert, bei niedrigeren Temperaturgraden aber selbst wieder Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, also auch in einer geringeren Wärme nicht wasserleer werden kann; die Menge des zurückgehaltenen Wassers hängt von den einwirkenden Wärmegraden und der feuchten oder trocknen Beschaffenheit der Luft ab. Dieselbe unrichtige Angabe wiederholt sich bei *Natrum sulphuricum siccum*, von dem 44 Th. 100 Theilen des krystallisirten Salzes gleich kommen sollen, welches sich aber ganz ebenso verhält, wie das kohlensaure Natron. Bei *Oleum Lini sulphuratum* soll während des Kochens, unter beständigem Umrühren, das Aufschäumen vermieden werden. So lautet freilich auch die Vorschrift in der preuss. Pharm.; wer aber den Schwefelbalsam selbst bereitet hat, weiss, dass sich das Aufschäumen nicht vermeiden lässt. Es genügt hier nicht, in dem Leinöl unter Mitwirkung der Hitze etwas Schwefel aufzulösen, da dieser beim Erkalten wieder ausscheidet, sondern die Hitze muss so weit, bis 120° R., gesteigert werden, dass der chemische Process eintritt, und mit diesem ist Aufschäumen der Masse, durch die sich bildenden und entweichenden Gasarten bedingt, und so starke Erhitzung verbunden, dass häufig Entzündung eintritt, die durch Abschluss der äussern Luft mittels eines gut passenden Deckels und durch Entfernung vom Feuer gehemmt werden muss; hiermit ist die Operation beendigt, und das Präparat fertig. Die Vorschrift zu *Plumbum tannicum* ist die zur Authenrieth'schen Salbe wider das Durchliegen, aber der Niederschlag soll ganz ausgetrocknet werden, und ein gelb-grünliches Pulver sein — *sit pulvis flavo-virens*. *Resina Jalapae* soll in einem messingenen Geschirre bei gelinder Wärme ausgetrocknet und in Stangen geformt werden, auch von schwarzbrauner Farbe sein. Zu den sechs Arten *Serum* soll Schafmilch, *Lac ovillum*, genommen werden; zu *Serum Lactis vinosum* kommt auf 6 Th. Milch 1 Th. weisser Wein. Dass mehrere officinelle *Spiritus*, wie *Sp. Angelicae comp.* u. s. w., aufgeführt werden, muss als gegen die bei den früheren Vorschriften gewählte Nomenclatur streitend betrachtet werden, indem früher die Benennung *Alcohol*, nämlich *venale*, selbst für den gewöhnlichen Branntwein gebraucht worden ist. Für diesen ist als synonym

Spiritus frumenti, für *Alcohol* ist *Spiritus Vini rectificatissimus*, für *Alcohol absolutum* ist *Spirit. Vini alcoholisatus*, und für *Alcohol dilutum* ist *Spirit. Vini rectificatus* als synonym aufgeführt; bei dem officinellen *Spiritus* ist nur die Sache umgekehrt, und hier ist z. B. mit *Spiritus Formicarum* synonym *Alcohol Formicarum destillatum* u. s. w. Ref. kann auch hier wieder den Grund nicht einsehen, und die gemachte Veränderung in der Nomenclatur nicht als eine Verbesserung gelten lassen. *Stannum raspatum* ist nicht synonym mit *Stannum pulveratum*. *Stibium muriaticum oxydulatum liquidum* wird durch Destillation eines Gemenges von 2 Th. *Stibium oxydulatum vitreum* und 6 Th. Kochsalz mit 4 Th. conc. Schwefelsäure, die vorher mit 2 Th. Wasser verdünnt worden, erhalten. Das Destillat ist, wie der *Liquor Stibii muriatici* der preuss. Pharm., saures Antimonchlorid, jedoch allerdings concentrirter, denn er muss eine spec. Schwere von 1,590 haben, wogegen das spec. Gew. des nach der preuss. Pharmacopoe bereiteten Präparats nur 1,345 — 1,355 sein darf. Beide aber kommen darin überein, dass sie nicht gebraucht werden. Das oben erwähnte *Stibium oxydulatum vitreum* ist das im ersten Theil als Handelswaare aufgeführte chemische Präparat, das *Vitrum Antimonii*, welches mit Recht von allen übrigen neueren Pharmacopoeen aus dem medicinischen Heilapparate verwiesen, und durch mehr oder weniger gute Vorschriften zur Darstellung eines reinen Antimonoxyds ersetzt ist, von denen aber keine einzige der Aufnahme in die vorliegende Pharmacopoe für werth geachtet worden, so dass auch zur Bereitung des Brechweinsteins die Anwendung des Spiessglanzglases vorgeschrieben werden musste. Ref. hätte gerne vor Emanirung der Pharmacopoe die Herren Herausgeber daran erinnert, dass Vogel schon im Jahre 1827 (Buchn. Repert. XXVI. 104) ein *Vitrum Antimonii* so stark arsenikhaltig gefunden hat, dass aus 16 Unzen desselben, bei Bereitung des *Butyri Antimonii*, 32 Gran Auripigment als Sublimat erhalten wurden. Auch hier ist wieder hinsichts der Nomenclatur eine Veränderung beliebt, und diejenige Oxydationsstufe des Antimons, welche die Chemiker Antimonoxyd nennen, die auch von der preuss. Pharmacopoe als *Stibium oxydatum griseum* aufgeführt ist, *Stibium oxydulatum* genannt worden, also Antimonoxydul; so ist auch bei *Tartarus stibiatus* als synonym aufgeführt: *Tartras Oxyduli Stibii*. Zum *Stibium sulphuratum nigrum laevigatum* soll das gewöhnliche *Antimonium crudum* des Handels genommen werden. Zur Bereitung des *Sulphas stib. aurant.* wird Aetzkalilauge frisch bereitet, und dieselbe mit einem Gemenge aus gleichen Theilen Grauspiessglanzerz und Schwefel gekocht, und die filtrirte Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure niedergeschlagen. Wenn auch bei Bearbeitung der Pharmacopoe die von Mitscherlich wesentlich verbesserte Bereitungsweise dieses Präparats noch nicht bekannt war, so verdienten

doch die anderweitigen Bemühungen, den Goldschwefel arsenfrei zu erhalten, Berücksichtigung, da nach der alten hier aufgenommenen Methode das Präparat immer arsenhaltig ausfallen muss, und es doch ohne Zweifel eingeräumt werden wird, dass es die Aufgabe einer Landes-Pharmacopoe sei, für tadelfreie Präparate zu sorgen, nicht aber älteren Vorschriften, die diesen Zweck nicht erfüllen, den Vorzug zu geben vor neueren zweckmässigeren Vorschriften. Dies ist hier nun aber augenscheinlich der Fall, denn die in der preuss. Pharmacopoe zur Bereitung dieses Präparats gegebene Vorschrift, welche die Darstellung des krystallisirten antimonschwefligen Schwefelnatriums voraussetzt, wobei der Arsenikgehalt in der unkrystallisirten Mutterlauge zurückbleibt, verdient so entschieden den Vorzug vor der älteren, hier wieder aufgenommenen Bereitungsweise, dass es schwer sein möchte, einen nur einigermassen dafür sprechenden Grund aufzufinden. Wo es mitunter gut gewesen wäre, die preuss. Pharmacopoe zu verlassen, ist man ihr strenge gefolgt; wo es gut gewesen wäre, ihr zu folgen, hat man sie verlassen. *Sulphur stibiatum rubrum.* Hierzu werden 4 Th. roher Weinstein und 1 Th. Schwefelspiessglanz gemischt, in einem Tiegel geglüht, die geglühte Masse wie gewöhnlich mit Wasser ausgekocht. Der aus der kochend heiss filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten sich ausscheidende Niederschlag mag ein vortreffliches Arzneimittel sein, aber er ist nicht dasjenige, was bis dahin den Namen *Sulphur stibiatum rubrum, Kermes minerale,* geführt hat, welches circa 27 p. c. Antimonoxyd enthält, wogegen dieses in dem nach dieser Vorschrift bereiteten Präparate gar nicht vorhanden sein kann, da die Kohle aus dem Weinstein ihre gewöhnliche reducirende Wirkung äussert, und die Entstehung des Antimonoxyds verhindert. Dieser Gehalt an Antimonoxyd hat, wie es scheint, dieses einst so berühmt gewesene Heilmittel um seinen ganzen Credit gebracht, so dass es fast obsolet geworden ist. Ob ein oxydfreies, höchst fein zertheiltes erstes Schwefelantimon, wie es aus der heissen Auflösung eines reinen Schwefelsalzes beim Erkalten ausscheidet, sich hinsichts seiner medicinischen Wirksamkeit von dem *Stibium sulphuratum nigrum purum laevigatum* unterscheidet, müsste erst durch ärztliche Erfahrungen gefunden werden. Dass aber die arzneilichen Wirkungen dieses Präparats von dem bis jetzt officinellen *Kermes minerale* verschieden sein müssen, unterliegt wohl keinem Zweifel.

Unter den 22 Syrupen finden wir: *Syrupus Chinae, S. Cydoniorum, S. Gummi Mimosae, S. Sarsaparillae compositus.* Tincturen giebt es 49, unter denen sich auch das *Elixir. viscerale* HOFFMANNI als *Tinctura Aurantiorum composita* befindet. In einer Anmerkung zu den Tincturen wird gesagt, dass dieselben durch Maceration oder durch Digestion bereitet werden. Die Maceration soll bei ohngefähr 40° R., die Digestion bei 30 bis 40° R.

besorgt werden. Offenbar waltet bei diesen Angaben ein Druckfehler ob, der aber nicht angezeigt ist, wodurch die Anmerkung selbst ihren Nutzen verloren hat. 24 *Unguenta;* darunter das *Linimentum Aeruginis*, aus essigsaurem Kupferoxyd und abgeschaumtem Honig als *Unguentum Aeruginis*, ferner neben dem *Ungt. Hydrargyri* (*cinereum*) in dem gewöhnlichen Verhältniss von 1 : 2 auch ein *Ungt. Hydrargyri Louvrierii, Ungt. mercuriale fortius*, aus gleichen Gewichtstheilen Quecksilber und einfacher Salbe bestehend. In der Anmerkung heisst es am Schlusse: *nec non nimis diu in genere prostent.* Der beabsichtigte Sinn dieser Worte wird wohl sein, dass die Salben im Allgemeinen (*in genere*) nicht gar zu lange vorräthig gehalten werden sollen; wörtlich heisst es aber, dass sie doch ja (*nec non*) gar zu lange vorräthig gehalten werden sollen. *Zincum oxydatum album* wird allein auf nassem Wege bereitet, nämlich aus der Auflösung des *Zincum sulphuricum purum* durch *Kali subcarbonicum liquidum* niedergeschlagen; nach dem Glühen soll es ein völlig weisses Pulver, *pulvis albissimus*, sein. Das hierzu allgemein angewandte, auch von allen andern Pharmacopoeen angewandte, Fällungsmittel, das *Natrum carbonicum*, ist hier wieder durch *Kali subcarbonicum* ersetzt worden, wodurch schwer lösliches, also auch durch Auswaschen aus dem Niederschlage schwer zu entfernendes *Kali sulphuricum* entsteht. Das hierzu zu verwendende *Zincum sulphuricum purum* wird einfach dadurch bereitet, dass Zink in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, und die Auflösung mit einigen hineingeworfenen Stückchen Zink bei Seite gestellt wird, bis die fremdartigen Metalle ausgefällt werden, *tantillo Ferri hoc modo non separabili excepto.* Das hat nun zwar seine völlige Richtigkeit, und Ref. stimmt darin völlig bei, dass ein klein wenig Eisenoxyd als Beimischung des Zinkoxyds die arzneilichen Wirkungen desselben nicht schwächen, oder verändern werde, indessen kann dann die Pharmacopoe, die kein Mittel angiebt, das Eisen aus dem schwefelsauren Zinkoxyd zu entfernen, nicht die Forderung aussprechen, und die Revisoren zu derselben Forderung berechtigen, dass das aus einem solchen eisenhaltigen Salze gefällte Zinkoxyd nach dem Glühen ein *pulvis albissimus* sein soll. Entweder wird also das Präparat den Anforderungen nicht genügen, oder der Laborant muss anderweitig Belehrung suchen, wie das Eisen zu entfernen sei, und diese Belehrung wird nicht schwer zu finden sein.

Werfen wir einen Rückblick auf diesen Theil der Pharmacopoe, so kommen hier derselben eigenthümliche Präparate nicht vor, da auch *Ferrum phosphoricum*, aus Eisenchlorür und *Natrum subphosphoricum* bereitet, *Hydrargyrum hydrojodicum oxydulatum* und *oxydatum* u. a. m. bekannte Präparate sind. Ueberflüssig möchte eine Vorschrift zum *Infusum Rhei*, auf 1 Unze Wasser ℈jj Rhabarber, sein. *Liquor Saponis stibiati* und *Sapo*

stibiatus werden noch immer, wie uns scheint, völlig unnöthigerweise in den Pharmacopoeen aufgeführt; die Aerzte haben sich schon lange von diesen ganz unzuverlässigen, gegen das Verderben auch bei der grössten Sorgfalt nicht zu schützenden Arzneimitteln entwöhnt, so dass es wohl an der Zeit wäre, von den ferneren Versuchen, diese Heilmittel den Aerzten zum Gebrauche anzubieten, abzustehen.

Gewiss kann es nicht die Aufgabe der Pharmacopoeen sein, die Wissenschaft wesentlich zu fördern, und wenn derselben irgend ein Nutzen daraus erwächst, ist es nur mit Dank anzunehmen, aber die Forderung darf und muss man an sie machen, dass sie dem jedesmaligen Stande der Wissenschaft so vollkommen wie möglich entsprechen, und dass sie mit grosser Sorgfalt redigirt werden, so dass ihnen der Vorwurf der Nachlässigkeit nicht gemacht werden könne. In diesem Sinne hat Ref. auch die vorliegende Pharmacopoe mit aller Sorgfalt durchgesehen, und manche vielleicht unbedeutend erscheinende Bemerkung nicht unterdrückt. In diesem Sinne kommt er noch einmal auf die Nomenclatur zurück, und glaubt, dass die Verf. mit dem Vorwort *sub* gar zu verschwenderisch umgegangen sind, und es sehr häufig ohne Noth an ganz unrechten Stellen angebracht haben. Niemand wird gegen die Namen: *Bismuthum subnitricum*, *Magnesia subcarbonica*, *Plumbum subaceticum liquidum* etwas einwenden, wohl aber gegen *Ammonium*, *Kali*, *Natron subcarbonicum*, *Natrum subphosphoricum*, und eine weitere Auseinandersetzung der Gründe werden die Verf. selbst nicht für nöthig halten. Der Sprachgebrauch erfordert im Allgemeinen Berücksichtigung, die grösste aber, wenn er im Rechte ist, und eine Aenderung darin nicht einmal das für sich hat, dass sie eine Verbesserung ist. Bei der oxydirten Salzsäure und ihren Präparaten nehme man immerhin eine Veränderung vor, entferne die völlig unrichtigen Namen und setze die richtigen an ihre Stelle.

Wir kommen nun zu dem dritten Theile der Pharmacopoe, welcher die Reagentien enthält, und bei dem wir sehr kurz uns fassen können. Bei denjenigen, die sich nicht unter den pharmaceutischen Präparaten finden, ist die Bereitungsweise angegeben. Bei allen sind die Fälle bezeichnet, in welchen sie als Prüfungsmittel Anwendung finden. Wie *Arsenicum album liquidum* unter die Reagentien gerathen ist, lässt sich schwer einsehen, denn wenn hier angegeben wird, dass die Arsenikauflösung durch Hydrothionsäure, Kalkwasser, salpetersaures Silberoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd gefällt wird, so kann doch nicht die Arsenikauflösung als ein Reagens auf die genannten Substanzen angesehen werden, sondern umgekehrt sind diese die Reagentien auf Arsenik. Das blaue Lackmuspapier ist gewiss ein unentbehrliches Reagens für freie Säuren, aber auch das durch schwache Phosphorsäure geröthete Lackmuspapier hätte verdient aufgenommen zu werden, denn

das aufgenommene Reagens für freie Basen, das Kurkumäpapier, steht ihm an Empfindlichkeit bei weitem nach. Das zur metallischen Niederschlagung aus Metalloxydsalzen anzuwendende Eisen und Zink soll *purum* sein; diese Vorschrift kann nicht befolgt werden, auch ist ihre Befolgung nicht nöthig. *Ferrum muriaticum oxydatum liquidum* zeigt die Blausäure an; das thut es nicht, denn da das Berlinerblau, dessen Bildung beabsichtigt wird, Eisencyanürcyanid ist, so kann es auch nur entstehen in einem Gemenge von Eisenchlorür und Eisenchlorid, oder von Eisenoxydul- oder Eisenoxydsalz, am besten also mit einer Auflösung des grünen Eisenvitriols, die einige Zeit an der Luft gestanden hat. *Kali aceticum liquidum*, das in der nächsten dritten folgenden Zeile wieder *Kali subaceticum* genannt wird, ist ein zweckmässiges Reagens, um die Weinsteinsäure in Flüssigkeiten zu entdecken durch die in diesem Falle ausscheidenden Weinsteinkrystalle. *Ferrum sulphuratum* soll dadurch bereitet werden, dass man das Gemisch aus Eisen, welches ganz unnöthigerweise hier wieder *purum* sein soll, und Schwefel mit Wasser zu einem dünnen Brei macht, und so lange in der Siedhitze erhält, bis es schwarz wird. Wir rathen, diese Vorschrift nicht zu befolgen, sondern wie gewöhnlich Eisen und Schwefel zusammen zu schmelzen; steigert man die Hitze bis zu dem gehörigen Grade, so tritt sogleich der chemische Process ein, dieser ist fast in einem Augenblick beendigt, und man hat ein gutes, nicht dem Verderben unterworfenes Präparat. *Ferrum sulphuricum oxydulatum* lässt sich als *liquidum* nicht aufbewahren; besser ist es, im Augenblick des Gebrauchs sich des krystallisirten Salzes zu bedienen. Auch das *Natrum subboracicum* ist nicht vergessen, und die Farbe der Boraxperle vor dem Löthrohr, die sie durch verschiedene Metalloxyde erhält; eine geringe Menge Eisenoxyd soll die Perle blassgelb, eine grössere Menge dieselbe schwarzgrünlich färben. Das hängt jedoch davon ab, ob man die Oxydations- oder die Reductionsflamme auf die Perle einwirken lässt, denn das färbende Prinzip in dem grünen Glase ist bekanntlich Eisenoxyduloxyd; das völlig oxydirte Eisen kann keiner Glasperle eine schwarzgrünliche Farbe ertheilen. *Tartarus stibiatus liquidus* wird als Reagens auf *Acidum hydrothionicum et Hydrosulphureta soluta* empfohlen; Blei- und Silbersalze sind wohl empfindlicher. Die *Tinctura Gallarum* soll durch 24stündige Digestion bereitet werden; Maceration ist hinreichend und zweckmässiger. Morphium wird von der Galläpfeltinctur nur dann niedergeschlagen, wenn dieselbe noch Gerbsäure enthält, und diese nicht gänzlich in Gallussäure übergegangen ist; es ist daher sicherer, sich eines frisch bereiteten Galläpfelaufgusses zu bedienen.

Auf die Reagentienlehre folgen nun die Register: lateinisches, italienisches, französisches, englisches, deutsches, türkisches und griechisches,

hierauf *Index terminorum:* lateinisch-griechisch und griechisch-lateinisch. Den Beschluss machen die Verbesserungen. *(Originalmittheilung.)*

V. A. Jacquelain über das Stärkmehl.

Die Resultate des Verf. weichen von denen Payen's, welchen sie allerdings im Allgemeinen zur Bestätigung dienen, darin ab, dass wieder eine besondere Hüllensubstanz angenommen wird, welche sich von der innern, körnigen *(substance granulaire)* durch ihre häutige, aller Organisation entbehrende Structur und durch ihren grössern Stickstoffgehalt (denn nach dem Verf. ist alles Stärkmehl stickstoffhaltig, obgleich der Verf. den Stickstoffgehalt nur höchst unbedeutend gefunden hat) unterscheiden soll. Von der innern Substanz gilt nun Alles, was Payen beobachtet hat. Man kann mit ziemlicher Gewissheit annehmen, dass auch diese Hüllensubstanz, wie die früher angenommene, auf einer Täuschung beruhe, und dass sie nur die äussere erhärtete, vielleicht epidermisartig abgestorbene Schicht der Stärkmehlsubstanz ist.

Die Desaggregation der Stärke durch Erhitzung ist durch Payen nachgewiesen. Der Verf. hat den Vorgang etwas genauer untersucht. Er schloss in Glasröhrchen Partien von 5 Grm. Stärkmehl (mit 4 Atomen Wasser) ein, schmolz die Röhrchen zu, erhitzte sie eine Stunde lang auf die gewünschte Temperatur in einem Oelbade, schüttete dann den Inhalt in Wasser und prüfte nach dem Absetzen durch Jod die Menge der in Auflösung gegangenen Stärke, so wie auch die Stärkekörnchen mikroskopisch untersucht wurden. Erst bei 130° fing der *hilus* an sichtbar zu werden, aber erst bei 150° zeigten sich weite Risse; bei 130° zeigte Jod in der Flüssigkeit Spuren von Stärke an, bei 150° — 160° wurde die intensivste Färbung erreicht. Weiterhin fand Zersetzung des Stärkmehls statt, es verwandelte sich erst in eine ganz weiche, lösliche, sauer reagirende, bitter schmeckende Masse, deren Lösung nicht mehr auf Jod reagirte; von 190° an trat völlige Verkohlung ein. Dass bei Payen bei 200° noch keine Verkohlung eintrat, rührt vielleicht von den verschiedenen Dimensionen der angewendeten Röhren her. — Man erhitzte nun 10 Th. Stärke mit 3 Th. Wasser auf 140°. Nach einer Viertelstunde war die Masse kaum gefärbt, wenig in kaltem Wasser löslich, nach einer Stunde dagegen schon beträchtlich gefärbt und ziemlich auflöslich. — Man erhitzte ferner, ebenfalls in verschlossenen Röhren, 7 Th. Stärke mit 21 Th. Wasser eine halbe Stunde lang; bei 150° erhielt man eine fadenziehende, nach dem Erkalten emailweisse Masse, bei 180° einen flockigen Absatz und eine Lösung, welche Zucker, Caramel, Dextrin und Stärke

enthielt; bei 185° war nur die Färbung der Produkte stärker. Erhitzte man 5 Th. Stärke und 60 Th. Wasser eine Stunde lang, so erhielt man bei 135° eine schleimige Lösung ohne Flocken, welche mit Jod blau wurde, beim Erkalten sich trübte und durch Abdampfen eine farblose, durchscheinende, erst bei 100° in Wasser lösliche Masse gab; bei 150° war die Flüssigkeit dünner und der Abdampfungsrückstand schon bei 70° wieder löslich. — Man erwärmte nun in grösserem Massstabe (in einem PAPIN'schen Topfe) 1 Th. Stärkmehl mit 12 Th. Wasser, und zwar: *a*) 2 Stunden lang auf 160° — wenig gefärbte, säuerliche, nicht süss schmeckende, durch Alkohol fällbare, durch Jod blau werdende, beim Abdampfen Stärke, Dextrin und sehr wenig Zucker gebende Lösung. *b*) 1 Stunde lang auf 170° — wie vorhin, nur war die Flüssigkeit süss und enthielt mehr Zucker; durch Jod wurde sie nur violett. *c*) 1 Stunde lang auf 180° — Flüssigkeit gelblich, durch Jod kaum roth werdend, sehr zuckerreich. *d*) 2 — 3 Stunden auf 180° — Flüssigkeit bräunlichgelb, sauer reagirend, von bitterem Geschmack, durch Alkohol nicht fällbar, ohne Wirkung auf Jod, beim Abdampfen eine caramelartige Masse gebend. — Um zu entscheiden, ob die in diesen Versuchen beobachtete Umwandlung des Dextrins in Zucker durch die sich bei der Zersetzung eines Theils der Stärke bildende freie Säure bewirkt sein könne, machte man einen Kleister von 1 Th. Stärke und 12 Th. Wasser, knetete fein pulverisirten Marmor hinein und erhitzte dann wie oben 2 St. lang auf 180°. Man erhielt jetzt eine bittere, aber neutrale, durch Alkohol fällbare, von Jod blau werdende, aber beim Abdampfen keinen Zucker gebende Flüssigkeit. — Um die Temperaturgränze für die Umwandlung der Stärke in Zucker zu ermitteln, doch aber eine Zersetzung des Stärkmehls zu umgehen, wendete man in folgenden Versuchen säuerliches Wasser an. Zunächst erhitzte man 1 Th. Stärke, 0,005 Oxalsäure und 12 Wasser 2 St. lang auf 130° — 150° (bei beiden Temp. waren die Resultate gleich); man erhielt eine leicht gelbliche, schwach sauer reagirende, süss schmeckende, durch Alkohol nicht fällbare, auf Jod nicht wirkende Flüssigkeit und beim Abdampfen nach Sättigung der Oxalsäure einen rein süssen Syrup. Ein gleiches Resultat wurde erhalten, wenn man statt 12 Th. Wasser nur 3 — 1 Th. nahm, oder wenn man die Oxalsäure durch Schwefelsäure ersetzte; im letztern Falle war aber der Syrup stark gefärbt. Als man die Menge der Oxalsäure bis auf $\frac{3}{1000}$ vom Gewichte der Stärke verminderte, konnte mit 1 Th. Stärke und 3 Th. Wasser zweistündige Erhitzung auf 130° keine Zuckerbildung mehr bewirken.

Es ist oben gezeigt worden, dass man durch Erhitzung der Stärke mit Wasser zuweilen ein dem Dextrin ganz ähnliches, aber nur in heissem W. lösliches und durch Jod sich blau färbendes Produkt erhält. Diese, durch

Waschen mit kaltem Wasser von anhängendem Dextrin befreite Substanz nennt der Verf. *granules d'amidon.* Er überzeugte sich, dass die Erzeugung dieser Substanz, oder vielmehr die völlige Desaggregation des Stärkmehls nur bei **145 — 150°** vollständig geschieht, und zwar am besten bei nur **5** Th. Wasser auf **1** Th. Stärke. Dabei scheidet sich gleichzeitig die Hüllensubstanz in Flocken ab.

Die Granularsubstanz besteht aus lauter kleinen, durchsichtigen, etwa 0,002 Millim. dicken Kügelchen, von der Weisse, aber nicht von dem Glanze des Stärkmehls; schwerer als Wasser, kaum in Wasser löslich bei 0°, wenig bei 12°, leicht bei 70° und am besten bei 100°. Alkohol fällt die wässrige Lösung vollständig, Jod bläuet sie ohne Fällung; bei Anwesenheit von Dextrin spielt die Färbung ins Röthliche. Erkältet man eine bei 70° bereitete Lösung schnell auf — 10° und lässt sie dann wieder schmelzen, so hat sich die Substanz in kurze, weisse, seidenglänzende Filamente verwandelt. Der Verf. glaubt, dass sie durch Aneinanderhängen mehrerer Kügelchen entstanden sind. Beobachtet man eine gesättigte Lösung der Substanz während des Verdunstens mit dem Mikroskop, so sieht man erst die Kügelchen herumschwimmen, immer zahlreicher werden, und endlich beim Eintrocknen zu einer durchsichtigen, völlig homogenen Platte zusammenkleben. Erhitzt man die Lösung eine halbe Stunde lang auf 160°, so erhält man dann, ohne alle Abscheidung von Flocken, eine Flüssigkeit, welche durch Jod purpurroth wird, und der Rückstand, welchen sie beim Abdampfen liefert, ist schon in kaltem Wasser wieder löslich. In Kali oder Schwefelsäure verschwinden die Kügelchen augenblicklich. — Die für die beiden ersten der folgenden Analysen angewendete Substanz war durch zweistündige Erhitzung von 1 Th. Stärke und 5 Th. Wasser auf 150°, Filtriren des Produkts, Verdunsten, Waschen des Rückstands mit kaltem Wasser, bis das Wasser durch Jod rein blau wurde, und Trocknen der ungelösten Körnchen bei 130° bereitet. Die dritte Analyse bezieht sich auf ein Produkt, welches den *granules d'amidon* identisch ist und sich aus einer noch schwefelsäurehaltigen Dextrinlösung von selbst abgesetzt hatte. — Das zur Vergleichung analysirte Stärkmehl wurde durch Sieben und 6maliges Anrühren mit destillirtem Wasser von 30° und Decantiren (wobei man Anfangs das Stärkmehl abgoss, um die schweren Unreinigkeiten zu beseitigen, später aber gerade umgekehrt verfuhr) gereinigt. Es enthielt dann 0,3 — 0,34 p. c. Asche, welche vorzüglich aus phosphors. Kalk bestand. — Die Elementaranalysen zeigten einen Stickstoffgehalt, sowohl der Granules, als des Stärkmehls selbst, von 0,24 — 0,31 p. c. In folgender Zusammenstellung ist er vernachlässigt, und es ergiebt sich dann eine vollständige Uebereinstimmung der Resultate mit denen von Payen:

	Granules			Stärkmehl		
C	44,78	44,85	44,77	44,70	12	44,91
H	6,31	6,65	6,37	6,38	20	6,11
O	48,58	48,20	48,56	48,62	10	48,98
Asche	0,30	0,30	0,30	0,30		
	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00

Biot fand, dass die Ablenkung der Polarisationsebene nach Rechts gleich gross sei in einer Lösung der reinen Granules von 70°, in einer durch Erhitzung von Stärke mit Wasser auf 150° erhaltenen Flüssigkeit und in der klaren, sich durch Absetzenlassen dieser letzteren bildenden Lösung.

Hüllensubstanz, *Membranes albuminiformes de fécule,* nennt der Verf. die Flocken, welche sich abscheiden, wenn man Stärke mit Wasser auf 150° erhitzt, wie oben zu Darstellung der *granules* angegeben wurde. Man kann sie aber auch anders erhalten. Der Verf. erhitzte Stärkmehl mit verdünnter Salpetersäure mittels Wasserdämpfen 2 Stunden lang auf 100°, und erhielt so eine Zuckerlösung und einen weissen flockigen Niederschlag. Letzterer besteht, unter dem Mikroskop gesehen, aus gelblichen, gefalteten, zerrissenen, agglomerirten Häutchen, in deren Innerem man zuweilen noch einige *granules* hängen sieht. Durch Jod werden sie nur gelb. Setzt man wenige Tropfen Schwefelsäure dem Wasser zu, in dem sie schwimmen, so werden sie durchsichtig, und man sieht nadelförmige, strahlig gruppirte Krystalle erscheinen. Salzsäure, Phosphorsäure, Kali machen die Flocken durchsichtig, bewirken aber keine Krystallisation. — Man behandelte 164 Grm. getrockneter Stärke mit verdünnter Schwefelsäure und Wasserdämpfen, bis zu vollendeter Saccharification, sammelte und wusch die abgeschiedenen Flocken, rührte sie wieder mit destill. Wasser an, erhitzte 1 Stunde lang auf 140°, liess absetzen, decantirte, wiederholte die Erhitzung mit Wasser und trocknete die nun nicht mehr auf Jod wirkenden Flocken im Vacuo. Sie verhielten sich ganz, wie angegeben, nur erschienen die Krystalle mit Schwefelsäure nicht. Ihr Gewicht betrug 0,06 Gr. = 0,036 p. c. des angewendeten Stärkmehls. — In verschlossenen Gefässen mit Wasser auf 160° erhitzt, zerfallen sie in lauter kurze Fasern.

Wenn man Stärke mit reinem Sande mengt, in einem Mörser anhaltend reibt und dann Wasser zugiesst, so quillt die Masse sehr auf; setzt man viel Wasser zu, rührt um und lässt durch ein feuchtes Filter laufen, so hat man eine klare, durch Jod blau werdende Lösung, welche nur etwa 1 p. c. organische Substanz enthält. — Die *granules* färben sich durch Jod zwar auch blau und lösen sich kaum in kaltem Wasser, sie lösen sich aber reichlich in kochendem. — Erhitzt man die Lösung der letztern auf 160°, so erhält man allemal einen schon in kaltem Wasser löslichen Körper (Dex-

trin), je nachdem aber nur eine oder zwei Stunden erhitzt wurde, giebt derselbe mit Jod eine purpurrothe oder gar keine Färbung. — Uebrigens steht die Menge von Jod, welche in allen diesen Fällen zu Hervorbringung der charakteristischen Farbe consumirt werden muss, im geraden Verhältnisse der Auflöslichkeit der geprüften Substanz. Den Grund der verschiedenen Färbung sucht auch der Verf. in der verschiedenen Cohäsion.

Lässt man eine Lösung der *Granules* lange in verschlossenen Gefässen stehen, so bildet sich ein schon von Biot und Persoz bemerkter weisser Absatz von conglomerirten Körnchen; gewissermassen regenerirtes Stärkmehl, welches wieder erst bei 150° in Auflösung geht. Diese Erscheinung ist der Krystallisation bei langsamer Verdunstung sehr vergleichbar.

In praktischer Beziehung führt das Bisherige zu dem nicht unwichtigen Resultate, dass man alle bisher als Leiocom, Dextrin, Stärkezucker durch Röstung und Behandlung mit Säuren mehr oder minder gefärbt, verunreinigt und sauer dargestellten Produkte künftig weit einfacher, reiner, ungefärbt, völlig neutral und noch dazu sogleich in einem fast unmittelbar zur Anwendung geeigneten Concentrationszustande wird bereiten können.

Wirkung des Jods auf das Stärkmehl. Bekanntlich entfärbt sich Jodstärkelösung, wenn sie auf 90° erhitzt wird. Der Verf. brachte in vier Röhren: *a*) eine wässrige Lösung von reinem Jod; *b*) eine Lösung von reinem Stärkmehl in 500 Th. Wasser; *c*) und *d*) ein Gemenge von gleichen Theilen Stärkelösung und Jodlösung. *a*, *b* und *c* wurden 36 St. lang auf 100° erhitzt, *d* blieb kalt. Nach dieser Zeit hatten sich *a* und *b* nicht verändert, *b* wurde durch Jod gerade so blau, als *d*. *c* zeigte nur eine schwach gelbliche Färbung, wurde durch Silbersalze erst nach Behandlung mit etwas Salpetersäure deutlich gefällt, erhielt durch verdünnte Schwefelsäure, so wie durch Zusatz von etwas neuer Jodlösung die blaue Farbe wieder, aber keineswegs in der früheren Stärke. Es wird also hierbei auf Kosten eines Theiles der Stärke Jodwasserstoff gebildet. — Der Verf. löste 5 Gr. reine *Granules* in 300 Gr. Wasser, brachte die Lösung in einen Ballon, liess 10 Gr. reines Jod hineinfallen, verschloss den Ballon gut und erhitzte ihn im Wasserbade. Die anfängliche dunkelblaue Farbe ging nach 8 Stunden in Violett, später in Purpurroth, Schwarz, Gelblichgrün, Dunkelgrün und endlich (nach 50 Stunden) in Smaragdgrün über. Also selbst jetzt noch war etwas unzersetzte Jodstärke vorhanden, welche mit der gelben Lösung des überschüssigen Jods die grüne Farbe erzeugte. Man entfärbte die Flüssigkeit durch Schütteln mit Quecksilber und zog die klare Flüssigkeit ab. Sie reagirte sauer, salpetersaures Silber fällte Jodsilber aus; weder durch Schwefelsäure, noch durch Gefrieren erschien die blaue Farbe wieder, wohl aber, obgleich sehr geschwächt, durch Jodzusatz. — In einem

andern Versuche sättigte man die grüne Flüssigkeit durch kohlensaures Silberoxyd, und erhielt dadurch ein auflösliches Silbersalz, welches der Gegenstand einer besondern Abhandlung des Verf. sein wird. Der Verf. setzt die Ursache der Bläuung der Stärke durch Jod in eine ähnliche Contraction, wie sie viele Salze u. s. w. in Stärkelösung hervorbringen. Dass bei einem Ueberschusse von Jod die Entfärbung nicht so statt findet, wie in LASSAIGNE's Versuchen, liegt darin, dass hier die Flüssigkeit bei allen Temperaturen mit Jod gesättigt ist und so der die blaue Farbe der Lösung bedingende „*état de contraction invisible*" des Stärkmehls unterhalten wird; abgesehen natürlich von der Entfärbung, welche eine Folge der Zersetzung des Stärkmehls durch Jod ist.

Um eine ganz gesättigte Verbindung von Stärke und Jod herzustellen, glaubte der Verf. nur die wässrigen Lösungen beider benutzen zu dürfen. Er löste 1 Gr. Stärke in 500 Gr. destillirtem Wasser auf, und filtrirte die Lösungen; bereitete sich dann eine kalt gesättigte wässrige Lösung von Jod, und bewahrte beide in wohlverschlossenen Gefässen im Dunkeln auf. Für den Versuch wurde ein bestimmtes Volumen Stärkelösung abgemessen, dann Jodlösung im Ueberschuss bis zum Erscheinen der grünen Färbung zugefügt, durch Zusatz von wenig Schwefelsäure die Jodstärke niedergeschlagen, abfiltrirt und ausgewaschen. Bei dem bekannten Gehalte der angewendeten Lösungen hatte man nur die in den Flüssigkeiten vorhandene Jodmenge zu bestimmen, um die Zusammensetzung der durch Schwefelsäure contrahirten Jodstärke zu kennen. — In zwei Versuchen ergaben sich 67,89 und 28,79 p. c. Jod in der Jodstärke; ein Resultat, welches beweist, dass die Jodstärke keine chemische Verbindung ist.

Man schüttelte gereinigte Stärke mit einer wässrigen Jodlösung, bis letztere nicht mehr entfärbt wurde; das Produkt trocknete man und brachte dann eine kleine Menge desselben in eine an einem Ende offne, 3 Millim. weite Glasröhre, welche im Oelbade erhitzt wurde. Ein Streif Lackmuspapier steckte in der Röhre. Bei 115° erschien nur Wasserdampf, bei 135° begann sich das Lackmuspapier zu röthen, bei 150° zersetzte sich die Masse offenbar und veränderte die Farbe, bei 170° backte die Masse zusammen, es entwickelte sich Blausäure (Beweis für den Stickstoffgehalt des Stärkmehls), welches unter Aufblähen bis 195° fortdauerte, wo nur noch ein poröser, bräunlicher, glänzender Rückstand vorhanden war, welcher sich gänzlich in Wasser mit saurer Reaction auflöste und mit Silberlösung einen Niederschlag von Jodsilber gab. — Als man den Versuch mit grösseren Mengen wiederholte, trat die Zersetzung und Blausäureentwicklung erst bei 190° ein. — Man kann jedoch aus diesen Resultaten noch nicht schliessen, dass die Jodstärke eine chemische Verbindung sei. Es ist nichts seltenes, dass orga-

nische Substanzen flüchtige Säuren u. dergl. noch bei Temperaturen zurückhalten, wo diese für sich längst verflüchtigt sein würden. Bei höherer Temp. tritt aber gegenseitige Zersetzung ein. So hält auch die nach PAYEN unter Anwendung verdünnter Salzsäure gereinigte Stärke stets Spuren von Salzsäure zurück, welche nur nach Zerstörung der organischen Substanz mittels Salpetersäure nachgewiesen werden kann. *(Annales de Chim. et de Phys. LXXIII.* 1840. *Févr. p.* 167 — 207.)

Ueber das Gewicht eines Cubikzolles reinen Wassers, von A. T. KUPFFER.

Die ersten genauen Versuche, welche angestellt worden sind, um das Gewicht eines bestimmten Volumens reinen Wassers aufzufinden, sind die von LEFÈVRE-GINEAU, nach denen die Schwere des Kilogramms bestimmt wurde. *

Später fand die Commission, welche beauftragt war, die englischen Gewichte und Maasse zu reguliren, den englischen Cubikzoll reines Wasser, bei einer Temperatur von $13\frac{1}{3}$° R. (62° F.) im luftleeren Raume gewogen, zu 252,722 englische Gran. **

Nach den Versuchen von BERZELIUS, SVANBERG und AKERMAN wiegt ein Cubikdecimeter Wasser bei $13\frac{1}{3}$° R. im luftleeren Raume 2,350595 schwed. Pfund. *** STAMPFER in Wien † fand, dass ein Wiener Cubikzoll reines Wasser bei $13\frac{1}{3}$° R. im luftleeren Raume 18,2492 Gr. wiege. Endlich fand die im Jahre 1835 ernannte Commission, um die russischen Gewichte und Maasse zu ordnen, dass ein russ. oder engl. Cubikzoll reines Wasser bei $13\frac{1}{3}$° R. im luftleeren Raume 368,361 russ. Doli wiege, von denen 9216 1 Pfund ausmachen.

Um diese Resultate zu vergleichen, muss bemerkt werden, dass 1 Meter = 39,37079 engl. Zoll ist, 1 Kilogr. = 22504,86 russ. Doli. Die Dichtigkeit des Wassers bei $13\frac{1}{3}$° R. ist, seine grösste Dichtigkeit als Einheit angenommen, = 0,9989051. ††

---

* *Base du système metriq. T. III.*

** *Philos. transact.* 1821. *sec. part.*

*** Denkschrift. der Stockholmer Academie 1825.

† POGGEND. Ann. Bd. XXI. S. 75.

†† HÄLLSTRÖM in POGGEND. Ann. Bd. XXXIV. S. 246. Die letzte Gleichung von HÄLLSTRÖM ist durch die neueren Untersuchungen von RUDBERG bestätigt worden.

1 Litre Troy = 8399,75 Doli,
1 schwed. Pfd. = 9566,46 „
1 Wiener Toise = 840,7152 franz. Lin.,
1 Meter = 493,2959 franz. Lin.

Daraus findet man das Gewicht eines engl. Cubikzolles reinen Wassers bei $13\frac{1}{3}$° R. und im luftleeren Raume

nach Lefèvre-Gineau	=	368,365	russ. Doli,
„ der engl. Commission	=	368,542	—
„ der schwed. Commission	=	368,474	—
„ Stampfer	=	368,237	—
„ der russ. Commission	=	368,361	—

Man sieht, dass die russ. Commission fast genau dieselben Resultate giebt, als die französische. Die Commission von London und die von Stockholm haben angenommen, dass ihr Cylinder vollständig cylindrisch sei; wenn er dies nicht war, sondern in der Mitte ein wenig ausgebaucht, wie dies gewöhnlich statt findet, aller Sorgfalt ungeachtet, welche man bei seiner Anfertigung anwenden kann, so musste ihr Resultat etwas zu hoch ausfallen. *(Journ. für prakt. Chem. XXII. p. 62—63.)*

Kleinere Mittheilungen.

Durchgehen des Quecksilbers durch Blei, nach Henry in Princeton. Der Verf. erzählt Folgendes: Wenn man eine solide, ein Viertelzoll starke, 7 Zoll lange Bleistange heberförmig krümmt, den kürzern Schenkel in ein Gefäss mit Quecksilber, unter den längern aber ein Glas stellt, so geht im Verlauf mehrer Tage alles Quecksilber durch die Bleistange in das Glas über; ein Theil wird jedoch zur Bildung von Bleiamalgam verwendet. Man sieht deutlich, dass das Quecksilber durch die Poren der Masse fortgeht. Kaltgehämmertes Blei zeigt die Erscheinung kaum; die Durchdringung findet auch natürlich besser den Blättern parallel, als quer durch sie hindurch statt. Giesst man Quecksilber in eine von einer Bleiplatte gebildete Kapsel, so erscheinen eher Quecksilberkügelchen an den obern Rändern, als sie durch den Boden dringen. *(Fror. n. Not. No. 342.)*

Chromsäure als Aufbewahrungsmittel organischer Körper, besonders anatomischer Präparate für mikroskopisches Studium der Structur, empfiehlt Dr. Hannover. Eine Lösung von 1 Th. Chromsäure in 16—20 Th. Wasser entfärbt das Zellgewebe, das elastische Gewebe, das Epithelium, die Blutkörperchen, die Nervenfasern u. s. f., ohne die Structur im mindesten zu verändern, so vollkommen, dass sich die feinsten Schnitte ohne Verschiebung machen lassen. *(Fror. n. Not. No. 343.)*

Spiritus formicarum. Wenn man nach H. Reinsch Ameisen mit 75 p. c. Weingeist mehrere Monate lang stehen lässt, dann $\frac{1}{3}$ Wasser zusetzt und bei gelindem Feuer destillirt, so erhält man ein sehr aromatisch und ätherartig riechendes, wahrscheinlich Ameisenäther enthaltendes Destillat. *(Jahrb. für prakt. Pharm. 1840. S. 95.)*

Milchiges Blutwasser. FRENZEL fand in zwei Unzen eines solchen 3,85 Gran Eiweiss, 0,57 Salze (Chlornatrium, phosphors. Natron, Chlorkalium, milchs. Salze und thier. Extractivstoff), 1,71 verseifbares gelbes Oel und 3,25 Gran eines eigenthümlichen, durch Alkalien nicht verseifbaren, festen, weissen, anscheinend schwefelfreien, mit Salpeters. keine Cholesterins. liefernden Fettes. *(Arch. der Pharm. XXIV. S.* 141 — 143.)

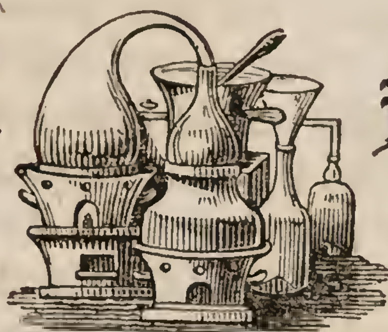
Cuprum nitricum zu technischem Gebrauche empfiehlt LIPOWITZ durch Auflösung von Kupferhammerschlag (Glühspan) in Salpetersäure und Krystallisation darzustellen. *(Arch. der Pharm. XXIV. S.* 174.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu beziehen.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld

Pharmaceutisches Central Blatt.



6. Februar 1841. №. 6.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

H. Rose über die Analyse der natürlichen Aluminate.

Abich wendet bekanntlich mit dem glücklichsten Erfolge zur Zersetzung dieser so schwer aufzuschliessenden Substanzen die kohlensaure Baryterde an, mit welcher er das gepulverte Mineral in einem Sefström'schen Ofen bei starker Weissglühhitze behandelte. Später bediente er sich auf gleiche Weise der kohlensauren Baryterde auch zur Zerlegung von solchen kieselsauren Verbindungen, welche der Einwirkung der Säuren widerstehen, und in welchen ein alkalischer Bestandtheil vermuthet werden kann.

R. glaubt, dass die meisten Chemiker sowohl den Gebrauch der salpetersauren Baryterde, welche zuerst sein Vater zur Analyse des Feldspaths und überhaupt solcher Silicate anwandte, die durch Säuren nicht zerlegt werden können, als auch den der kohlensauren Baryterde, welche später Gehlen zu demselben Zwecke vorschlug, verlassen haben, nachdem Berzelius die wässrige Fluorwasserstoffsäure zur Bestimmung der alkalischen Bestandtheile in den Silicaten eingeführt hat.

In der That giebt diese Methode so genaue Resultate, und erfordert, wenn man mit den gehörigen Platingeräthschaften versehen ist, so wenig aussergewöhnliche Apparate und Localitäten, dass gewiss nur wenige Chemiker den Vorschlag von Abich befolgen werden, zur Zerlegung der Silicate sich eines Sefström'schen Ofens bei Anwendung von kohlensaurer Baryterde zu bedienen. Und wenn auch bei der Analyse vermittels der Fluorwasserstoffsäure die Kieselsäure des Minerals durch eine besondere Unter-

suchung bestimmt werden muss, so geschieht diese so leicht, wenn man sich dazu eines kohlensauren Alkali's bedient, dass beide Analysen, die vermittels Fluorwasserstoffsäure und die durch kohlensaures Alkali, weit weniger Zeit und Umstände erfordern, und unter gleichen Bedingungen wohl genauere Resultate geben, als die vermittels der kohlensauren Baryterde. Besonders aber ist dies der Fall, wenn die zu untersuchende Verbindung viel Kalkerde enthält, die schwer von der Baryterde zu trennen ist.

Aber auch bei der Zerlegung der in der Natur vorkommenden Aluminate, welche so schwer und unvollkommen durch kohlensaures Alkali, und selbst durch Kalihydrat, zersetzt werden, welche auch der Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure widerstehen, und bei denen Abich die kohlensaure Baryterde mit so vielem Erfolge angewandt hat, kann letztere völlig entbehrt werden. Denn diese Mineralien werden so auffallend schnell und so vollständig im gepulverten Zustande durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali zerlegt, dass man sich desselben in Zukunft gewiss immer zur Zersetzung derselben bedienen wird.

Der Verf. wandte das zweifach schwefelsaure Kali zuerst bei der Analyse des Chlorospinells von Slatousk an. Das Mineral wurde in einem Stahlmörser zum feinen Pulver gebracht, und von demselben das Gröbere durch sehr feinen Linon vom Feinsten getrennt. Letzteres wurde, ohne vorher in einem Agat-, Feuerstein- oder Chalcedon-Mörser gerieben worden zu sein, in einem geräumigen Platintiegel mit einem Ueberschuss von zweifach schwefelsaurem Kali durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge vorsichtig geschmolzen; das Schmelzen wurde so lange fortgesetzt, bis die Masse ruhig floss und das Pulver sich vollständig aufgelöst hatte. Es war dazu nur eine Viertelstunde erforderlich. Nach dem Erkalten trennte sich der geschmolzene Kuchen mit der grössten Leichtigkeit vom Platintiegel; er wurde in demselben umgekehrt und noch einmal mit einem kleinen Zusatz von concentrirter Schwefelsäure umgeschmolzen, eine Vorsicht, welche überflüssig ist, wenn das Pulver des Minerals von gehöriger Feinheit angewandt wird. Der geschmolzene Kuchen löste sich vollständig im Wasser zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit auf, in welcher die Bestandtheile des Minerals nach bekannten Methoden bestimmt wurden. Wenn die Thonerde ein nur etwas bedeutender Bestandtheil einer Verbindung ist, so ist es durchaus nothwendig, wenn man nicht einen ziemlich bedeutenden Ueberschuss im Resultate haben will, dieselbe noch einmal in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen und durch kohlensaures Ammoniak zu fällen. Es ist dies besonders bei der Anwendung des zweifach schwefelsauren Kali's nothwendig, da gerade die Salze der feuerbeständigen Alkalien so schwer durch Auswaschen von der gefällten Thonerde vollkommen zu trennen sind.

Alle Chemiker, welche sich mit der Untersuchung der in der Natur vorkommenden Aluminate beschäftigt haben, geben Kieselerde als einen Bestandtheil, zuweilen sogar als einen nicht unbeträchtlichen derselben an. Auch selbst Abich hat in allen einen geringen Kieselerdegehalt gefunden, obgleich wir vorzüglich durch seine Untersuchungen wissen, dass die Kieselerde wohl nur einen unwesentlichen Bestandtheil in diesen Aluminaten ausmachen kann. Unter den Bestandtheilen des Chlorospinells konnte R. hingegen nicht Kieselerde auffinden, obgleich derselbe im Talkschiefer, also in einem Silicate, eingewachsen ist. Wäre auch nur eine geringe Menge von Kieselerde darin, so müsste sie ungelöst bei der Behandlung mit Wasser zurückbleiben. Dies brachte auf die Vermuthung, dass die Kieselerde nicht ursprünglich in den in der Natur vorkommenden Aluminaten enthalten sei, sondern vielleicht nur durch Behandlung des Mineralpulvers in einem Agatmörser von der Masse des letzteren abgerieben sein könnte. Eine Reihe von Untersuchungen bestätigten diese Vermuthung vollkommen.

So fand man z. B., dass Corund aus China und Bengalen, orientalischer Saphir, Spinell von Ceylon und aus Norwegen, und Gahnit von Ekeberg, auf die angegebene Art behandelt, geschmolzene Massen gaben, die sich ganz klar in Wasser auflösten.

So vortheilhaft das saure schwefelsaure Kali zur Untersuchung der auf andere Weise so schwer zu zersetzenden Aluminate angewandt werden kann, so wenig kann dasselbe zur Analyse der Silicate benutzt werden, die der Einwirkung der Säuren widerstehen. Der Verf. hat indessen nur das Pulver von Feldspath durch dasselbe zu zersetzen versucht, ein Mineral, das so leicht durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossen werden kann. Durch das Zusammenschmelzen mit saurem schwefelsauren Kali wurde der Feldspath nur zu einem sehr geringen Theile zersetzt. Es zeigt sich hierdurch, welch eine ungleich stärkere Säure die Kieselerde ist, als die Thonerde, wenn diese als Säure auftritt. Denn nur dadurch, dass die Thonerde gegen Schwefelsäure sich immer als Base verhält, wird die Zerlegung der Aluminate durch saures schwefelsaures Kali so leicht bedingt. (*Pogg. Ann. LI. S.* 275 — 284.)

Plagne über den Zuckerrohrsaft (*vesou*).

Bei einer genauen Analyse des Zuckerrohrsafts erhielt der Verf. aus 4 Kilogr. desselben 832 Gramme (über 20 p. c.) eines strohgelben Zuckers welcher viel trockener als die gewöhnliche Cassonade von Martinique war. Die Analyse wurde mit 4 Kil. Saft auf folgende Art angestellt:

Die Flüssigkeit wurde in einem zur Bestimmung der Kohlensäure geeigneten Apparat gekocht, wobei man von letzterer 5 Kubikcentimeter erhielt, welche offenbar in Folge einer begonnenen Gährung entstanden. Der Saft lief unmittelbar von der Mühle in die Retorte, und Alles war hergerichtet, um ihn unverzüglich erhitzen zu können. Es schied sich ferner viel Eiweissstoff und Cerin ab. Die Flüssigkeit wurde mit Kalk übersättigt. — Dabei schieden sich wieder Eiweissstoff und Cerin in Verbindung mit dem grössten Theile des Kalks ab. Der filtrirte und mit thierischer Kohle behandelte Saft wurde hierauf (mittels ungespannten Dampfes in einem flachen Gefässe) rasch so weit abgedampft, dass er kochend 126° Dichtigkeit zeigte. Den schwach gelben Syrup liess man schnell erkalten, und behandelte ihn dann mit Alkohol von 81 p. c. Kleine Krystalle von sehr weissem Zucker und eine flockige weisse Substanz schieden sich in bedeutender Menge ab; durch eine gelinde Erwärmung wurde nur die Auflösung des Zuckers begünstigt. Die geistige Auflösung wurde nun rasch zum Krystallisationspunkte (in weiten Gefässen mittels Dampf) verkocht, worauf man die Krystalle auf einem Glastrichter sammelte, abtropfen liess und mit Alkohol von 81 p. c. aussüsste. Der Syrup und der Alkohol vom Aussüssen wurde vermischt, und nach dem Filtriren über thierische Kohle wie vorher verkocht; die erhaltenen Krystalle liess man wieder abtropfen und süsste sie mit Alkohol aus. Der Syrup von dieser zweiten Krystallisation wurde mit dem Aussüssalkohol vermischt und in die Trockenstube gestellt, wodurch man zum drittenmal Krystalle erhielt. Die nun noch zurückgebliebene Flüssigkeit war wenig gefärbt und wog kaum 50 Gramme; durch Behandlung mit etwas basisch essigsaurem Blei lieferte sie später 14 Gr. Zucker.

Der Verf. hat in dem Zuckerrohrsaft eine weisse, weiche Substanz entdeckt, welche in Berührung mit der Luft braun wird, die Feuchtigkeit etwas anzieht und schwer austrocknet; sie ist in Alkohol und Aether unauflöslich, in Wasser auflöslich, enthält keinen Stickstoff und verbrennt, ohne sich aufzublähen, mit einem Geruch nach Cichorien. Aus ihrer Auflösung in Wasser wird sie durch Quecksilberoxydul- und Bleisalze, nicht aber durch Quecksilbersublimat gefällt; Alkohol und Aether scheiden sie daraus unverändert ab. Directe Versuche zeigten, dass es diese Substanz ist, unter deren Einfluss sich der Zucker in einen Körper umändert, welcher zwischen dem Stärkmehl und Kleber die Mitte zu halten scheint, und sich in den Syrupen schnell in solcher Menge bildet, dass sie eine klebrige Consistenz annehmen und der in ihnen enthaltene Zucker sich nicht mehr in compacten Krystallen absondern kann; so bildet z. B. der Rohrsaft oft schon 48 Stunden nach dem Läutern mit blossem Kalk eine gallertartige Masse, woraus Alkohol, der sich schwer damit vermischt, eine beträchtliche Menge von dieser Substanz niederschlägt.

Die fragliche Substanz schlägt sich beim Umrühren in Fasern nieder, die sich dann zu einer Masse vereinigen, welche, mit Alkohol ausgewaschen, weich, mattweiss, perlmutterartig, häutig und zäh wie Kleber ist, leicht austrocknet, dann aber wie ein Stück trockenen Bäckerteiges mit hornartigen Rändern aussieht. Sie mag frisch bereitet oder schon älter sein, so löst sie sich in kaltem und kochendem Wasser nur in geringer Menge auf; Salpetersäure verwandelt sie gänzlich in Kleesäure. Durch verdünnte Schwefelsäure konnte man sie nicht in Zucker verwandeln. Jodlösung wirkt nicht darauf. Bei der trocknen Destillation liefert sie keine Spur von Ammoniak und scheint also keinen Stickstoff zu enthalten. Man findet sie auch auf dem Boden der Kufen, worin man die Melassen bei der Rumfabrication (auf den Colonien) gähren lässt, in grosser Menge abgelagert.

Die thierische Kohle entfärbt nicht nur den Zuckerrohrsaft, sondern kann auch die besprochene Substanz vollständig daraus niederschlagen, wenn man sie in hinreichender Menge anwendet, was aber gewöhnlich nicht geschieht. Alkohol würde sich übrigens noch besser als Kohle zur Abscheidung der fraglichen Substanz eignen.

4000 Kilogr. roher Zuckerrohrsaft lieferten:

Wasser	3,133
krystallisirten Zucker	0,832
unkrystallisirbaren Rückstand, trocken angenommen	0,030
Cerin	0,000,30
grünes Wachs	0,001,06
eigenthümliche organische Substanz	0,001,61
trockenen Eiweissstoff	0,000,30
Salze (nach der Beschaffenheit des Bodens und Düngers verschieden) unbedeutende Menge.	

Da der Zuckerrohrsaft nur so wenig fremdartige Substanzen enthält, so kann man ihn fast als eine reine Zuckerauflösung betrachten, bei der es nur darauf ankommt, sie so abzudampfen, dass der Zucker keine Veränderung erleidet. *(Journ. de Pharm.* 1840. *Mai p.* 249—254.)

Deschamps über Kälberlab.

Lab, welches mittels Alkohol von 27° C. aus dem untersten Magen eines Kalbes bereitet war, und von welchem 8 Tropfen hinreichten, um 1 Liter Milch zum Gerinnen zu bringen, enthielt: Salzsäure in sehr grosser Menge, Buttersäure, Caproïn-, Caprin- und Milchsäure, Salmiak und Kochsalz, Magnesia (nicht im Zustande phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia),

Natron (wahrscheinlich mit als milchsaures), Spuren eines schwefelsauren Salzes, phosphorsauren Kalk, und einen eigenthümlichen Stoff, welchen der Verf. Chymosin, von χυμος, Chymus, und χυμωσις, Chymification (im Gegensatz zum Pepsin, dessen Name sich auf den ganzen Verdauungsprocess bezieht) nennt.

Um das Chymosin zu erhalten, giesst man einen kleinen Ueberschuss von Ammoniak in das Lab, filtrirt und wäscht und trocknet dann den Niederschlag. Es gleicht dem Gummi oder dem Emulsin. Im Wasser ist es so unauflöslich, dass man es darunter zu Pulver machen kann. In angesäuertem Wasser ist es auflöslich; diese Auflösung macht die Milch gerinnen, wenn auch nicht mit der Kraft, wie das Lab selbst. Kohlensaure und ätzende Alkalien, so wie Gerbstoff fällen es, u. s. w.

Aus des Verf. Untersuchung scheint hervorzugehen: dass der Name Lab der Schleimhaut des Magens zukomme, dass das Lab concentrirt werden könne, ohne als solches zu verderben; dass das Lab nicht durch die darin enthaltene Säure auf die Milch wirke, indem die Wirkung durch deren Sättigung nicht aufgehoben wird, indem die Wärme der Sonnenstrahlen und eine Temperatur von 60° C. es dieser Eigenschaft beraubt, und die Wärme auf die Schleimhaut eine ähnliche Wirkung übt, wie auf das Lab: dass ferner das Chymosin das wirksame Princip des Labs sei; dass aber die Wirkung des isolirt dargestellten Chymosins nicht der zu seiner Lösung angewandten Säure zugeschrieben werden könne; dass das Chymosin nur von der Schleimhaut des Magens abgesondert werde; dass der Käsestoff des Magens die Wirkung des Labs nur durch seinen Chymosingehalt ausübe; dass die, um 1000 Gram. Milch gerinnen zu machen, nothwendige Quantität Chymosin äusserst gering sei, indem 8 Tropfen Lab hierzu hinreichen, und ein vollkommen erschöpftes Stück Magenschleimhaut bei einer Temperatur von 45° C. 1800 Gramme Milch zum Gerinnen brachte; dass aber die Säure des Labs die Wirkung begünstigt, und eben so eine Temperatur von 20 bis 25° C.; dass das Kochsalz einen Reiz auf die Schleimhaut ausübe und hierdurch die Absonderung des Chymosins vermehrt werde; dass endlich die Wirkung des Chymosins noch nicht erklärt werden könne. *(Journ. de Pharm.* 1840. *Juin. p.* 412—420.)

Ueber *Fucus amylaceus*, von C. A. Bartels in Jena.

Es dürfte nicht überflüssig scheinen, Einiges über den *Fucus amylaceus*, welcher in mehreren Schriften oberflächlich erwähnt wird und von O'Schangnessy untersucht worden ist (s. achten Jahrg. pharmac. Centr.Bl. S. 618,

und Geiger's Handb. der Pharmacie, 1. Lief. S. 85), mitzutheilen. — Es ist bekannt, dass das Ceylon-Moos (*Fuc. amylac.*) ähnliche Eigenschaften besitzt, wie Lichen Caragheen; aber neuerdings will man ersteres therapeutisch mit besserem Erfolge angewendet haben. — Ein Correspondent in London berichtet hierüber Folgendes:

„Dieses Moos wächst an der Küste von Ceylon und Java, in welchen Ländern, so wie in China, es in der Krankenstube sehr geschätzt wird, und auch als Nahrungsmittel dient. Für ersteren Zweck wird es auch in Calcutta importirt, und in England ist es kürzlich empfohlen worden durch Dr. Siegmund, nach dessen Aussage es weder schwefelsaures Natron, noch Jod enthält, und also nicht so bitter ist, als Caragheen- und Isländisch-Moos, welche aus diesem Grunde für säugende Mütter und für andere Fälle unanwendbar sind; das essbare Vogelnest soll grösstentheils aus diesem *Fucus amylaceus* bestehen." — In dieser Beziehung liess ich mir ein kleines Quantum von Hrn. Brueckner, Lampe & Comp. in Leipzig (20 Ngr. per Pfund im Preise) kommen, und versuche eine Beschreibung desselben zu geben, wie folgt: Der Thallus ist 6 Zoll, bis zu einem Fuss lang, öfters auch noch länger, hellbräunlich oder strohgelb; angefeuchtet beinahe milchweiss, stielrund, eben; im getrockneten Zustande, besonders an den dickern Stielen, etwas runzlich, am Grunde einfach und dann nach der Spitze zu ästig, oder gleich vom Grunde aus ästig; Aeste zerstreuet, stielrund, sich wiederum in viele kleine Aestchen theilend; getrocknet etwas brüchig; angefeuchtet aber sehr zähe; scheint auf dem Querdurchschnitt fest: allein unter der Loupe betrachtet, zeigt sich ein feines adriges Gewebe in der Mitte mit vier durchsichtigen Lücken versehen, welche durch den ganzen Stengel zu laufen scheinen; angefeuchtet zeigen sich diese durchsichtigen Lücken noch deutlicher und in grösserer Anzahl; das adrige Gewebe tritt häufiger hervor, und ausserdem ist die äussere Rinde mit vielen Höckern und Ansätzen von Aesten versehen. Die sogenannten Fruchtbehälter sind bei vertrockneten Exemplaren nicht sichtbar, zeigen sich aber im angefeuchteten Zustande um so zahlreicher. Sie sind fest, kugelig, nach der Spitze hin warzenartig geformt, zeigen, mit der Loupe betrachtet, viele zusammengedrängte Saamenschläuche, und sind an der Spitze mit einem Bohrloch versehen. Im Ganzen genommen gleicht unser Tang den Bartflechten (*Usnea*), wenn wir bei letzteren die Farbe und den mehlartigen Ueberzug nicht berücksichtigen wollen. —

Auch der Geschmack gleicht ganz dem der Usneen und *Capitularia rangiferina Floerke.* — Noch ist zu bemerken, dass sich Exemplare finden, welche mit einem röhrenartigen Corall umgeben sind und gleichsam durch dasselbe gewachsen zu sein scheinen. Dieser Corall ist weissgelb gefärbt,

walzenförmig und zeigt, unter der Loupe betrachtet, mehrere krystallinische Erhabenheiten, welche deutlich mit einem eckigen Loche (wahrscheinlich der Behälter eines Mollusken) versehen sind. — Der botanische Name dieses Tanges ist mir nicht bekannt, denn *Fucus amylaceus* kann aus dem Grunde die botanische Benennung wohl nicht sein, da im engeren Sinne des Worts die Fucus-Arten mit breitgedrücktem, nicht stielrundem Thallus, als auch am Rande mit einzelnen Blasen versehen sind, wo sich hingegen bei *Fucus amylaceus* nur sogenannte Fruchtbehälter befinden, daher er eher zur Gattung *Alectoria Ach.* gerechnet werden könnte.* — Ein Bartmoos, was auf den Neilgherries oder blauen Bergen bei Coimbatur in Ostindien an mehreren Bäumen, z. B. Calypthrantus und Sorbus-Arten, vorzugsweise an *Rhododendron nilagiricum* wächst, s. Zencker's *Flora indica*, H. 2. Taf. 15, welches unserm Tang ähnlich sieht, darf hiermit nicht verwechselt werden. Dieses Bartmoos ist wahrscheinlich dasselbe, welches auch *Usnea ceratoides candicans et glabra odorata* genannt wird, und in *Dillenii histor. musc. pag.* 71. *Tab.* 13. *F.* 14 abgebildet ist.

Eine Drachme von zerschnittenem *Fucus amylaceus* bildet 8 Unzen eines schleimigen Decocts, und eine Drachme mit 12 Unzen Wasseraufguss behandelt, liefert 3 Unzen zum Gebrauch anzuwendende Gelatina. *(Originalmittheilung.)*

Mulder über die Natur des Eisenbaumes.

Böttger hat in seinen Beiträgen zur Physik und Chemie, Frankfurt a. M. 1838. S. 1, von Neuem die Aufmerksamkeit auf ein von Glauber entdecktes merkwürdiges Produkt gelenkt, welches sich bildet, wenn man ein Eisenoxydul- oder Eisenoxydsalz in eine Auflösung von löslichem Glas bringt. In wenigen Augenblicken entstehen aus der Oberfläche des Eisensalzes Auswüchse, welche sich fast senkrecht in der Flüssigkeit erheben, indem sie von Zeit zu Zeit harte Zweige von parabolischer Gestalt ausschiessen lassen, welche in eine kleine Kugel auslaufen.

Die Gestalt der kleinen aufsteigenden Massen, so wie ihre Farbe und Härte, wechseln ins Unendliche ab, je nach dem Grade der Concentration der Auflösung des kieselsauren Kali's und der Natur des hineingebrachten Eisensalzes. Eisenchlorür und Eisenchlorid erzeugen weisse und rothe Verzweigungen. Die ersteren färben sich grün, schwarz und endlich roth, durch

---

* Je mehr ich mich mit dem *Fuc. am.* beschäftige, desto lebhafter erregt sich in mir der Gedanke: ist es wohl eine *Furcellaria* oder ein *Sphaerococcos*? ich überlasse die Entscheidung gelehrteren Forschern.

Absorbiren von Sauerstoff. Das Eisenchlorür und Eisenchlorid erzeugen in Verbindung mit einer verschiedenen Menge von freier Säure verschiedene Eisenbäume. Aber auch andere Salze erzeugen sie, wie z. B. das Kupferchlorid und das krystallisirte schwefelsaure Eisenoxydul, und zwar oft mit einer erstaunlichen Eleganz.

Um die Ursache des Aufsteigens der Substanz in der Flüssigkeit zu entdecken, braucht man nur einige Aufmerksamkeit auf den obern Theil jedes Zweiges zu wenden. Man bemerkt daselbst eine Gasblase, welche, weil sie ein kleineres specifisches Gewicht als die Auflösung hat, in der Flüssigkeit aufsteigt. Diese Blase reisst eine geringe Menge Substanz mit sich fort. Wenn sich das Gas aus der kleinen Masse entwickelt, so steigt die feste Substanz nicht mehr auf, und dieser Zweig ist vollendet.

Hieraus folgt daher, dass man zwei verschiedene Ursachen zu unterscheiden hat, den Ursprung mehrerer Gasblasen, welche das Stück des in das lösliche Glas gebrachten Eisensalzes bedecken, und den Ursprung einer Substanz, welche, indem sie sich von dem Eisensalze trennt und sich in der Auflösung des löslichen Glases verbreitet, sich in Gestalt einer festen Substanz zeigt, mit andern Worten, den Ursprung eines Niederschlages.

Jede sich auf der Oberfläche des Eisensalzstückes zeigende Blase erzeugt einen Zweig. Wenn mehrere Blasen sich vereinigen, oder wenn die Blase gross ist, so ist der Zweig stark, steigt langsam auf, reisst mit sich eine mehr oder weniger beträchtliche Masse von fester Substanz empor und bildet eine hohle Röhre, welche sich in einen halbkugelförmigen Gipfel endigt und noch mit dem Gas angefüllt ist, welches das ganze Phänomen hervorgebracht hat. Die hohle Röhre bewirkt oft, dass eine neue Menge der Substanz des Eisensalzes durch neue Gasblasen in die Höhe gerissen wird. Indem nun dieselben den Gipfel der hohlen Röhre durchbrechen, steigen sie oft mit grosser Geschwindigkeit auf und erfüllen die ganze Flüssigkeit mit krummen Fäden von fester Substanz, welche in eine noch mit Gas angefüllte hohle Kugel auslaufen.

Aus dieser Beschreibung des Ursprunges des Eisenbaumes geht hervor, dass die merkwürdige Erscheinung nur auf der Bildung eines Niederschlages beruht. Das in das lösliche Glas gebrachte Eisensalz löst sich zum Theil auf, und die aufgelöste Substanz wird von mehreren Gasblasen in die Höhe gerissen. Das Eisensalz erzeugt bei dem Zusammentreffen mit dem kieselsauren Kali einen Niederschlag, welcher sich in diesem besondern Falle in Gestalt von Zweigen zeigt. Folgende Versuche beweisen, dass die gegebene Erklärung gegründet ist.

Es wurde lösliches Glas durch Schmelzen von 1 Theile Quarzsand mit 3 Theilen kohlensaurem Kali und Auflösen in Wasser bereitet. Eine conc.

Auflösung des Salzes wurde in cylindrische Gläser gebracht und hinzugethan 1) ein Stück Eisenchlorür, welches in einem Tiegel so lange erhitzt worden war, bis sich auf der Oberfläche rothe Punkte zeigten; 2) ein Stück desselben Salzes, das aber auf seiner Oberfläche nicht roth war; 3) ein Stück krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul. Den folgenden Tag wurden die Zweige der gehörig ausgebildeten Eisenbäume weggenommen, jedoch wurde die Basis zurückgelassen, welche noch einen Kern von unverändertem Salze enthielt. No. 2 und 3 wurden in einem Mörser zerrieben und mit Wasser gewaschen. No. 1 wurde in Löschpapier ausgepresst. Nach gehörigem Trocknen wurden dieselben in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Es entwickelte sich Kohlensäure. Nach dem Abdampfen bis zur Trockne wurden die Rückstände mit Wasser gewaschen, welches mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert war, um die Kieselerde abzuscheiden. Das Eisenoxyd wurde durch Ammoniak gefällt, die abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand in einem Tiegel geglüht. Es blieb Chlorkalium darin zurück. Durch diese allgemein bekannten Methoden wurde Kieselerde, Eisenoxyd, Kali und Kohlensäure abgeschieden. Die Menge der letztern wurde durch den Verlust bestimmt.

Die Eisenbäume aus derselben Auflösung des löslichen Glases gaben folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	At.	Ber.
Kieselsäure	12,7	13,7	13,8	1	13,3
Eisenoxyd	67,0	67,2	66,7	3	67,0
Kali	13,7		14,7	1	13,5
Kohlensäure, durch den Verlust bestimmt	7,6		4,8	1	6,2

Es scheint daher, dass sich unter den angegebenen Umständen ein Gemenge von zwei Salzen bildet, kieselsaures Kali und basisches kohlensaures Eisenoxyd von der Zusammensetzung $Si\,O_3$, $K\,O + C\,O_2$, $3\,Fe_2\,O_3$. Nun hält aber bekanntlich das auf die angegebene Weise bereitete lösliche Glas eine grosse Menge nicht zersetztes kohlensaures Kali zurück.

Um die Erscheinung des Eisenbaumes noch besser zu studiren, fällte man dieselbe Auflösung des löslichen Glases durch eine Auflösung von Eisenchlorid, wusch und trocknete den Niederschlag. Dieser Niederschlag ist gleichfalls ein Gemenge von zwei Salzen, eines kieselsauren Kali's und eines kohlensauren Eisenoxyds, aber in einem andern Verhältnisse als im Eisenbaume, nämlich:

	Gef.	At.	Ber.
Kieselsäure	45,3	6	44,7
Eisenoxyd	25,3	2	25,3
Kali	21,1	3	22,9
Kohlensäure	9,3	2	7,1

Man kann diese Verbindung darstellen durch 3 $(2\,Si\,O_3, K\,O)$ + 2 $(C\,O_2, F_2\,O_3)$.

Obwohl die verschiedene Art, das Eisensalz und das Kalisalz zusammenzubringen, verschiedene Salze in dem Eisenbaume und dem Niederschlage erzeugt, so kann man an der Natur des erstern doch nicht mehr zweifeln, noch an der Art, wie sie sich erzeugen. Die Säure des Eisensalzes entwickelt Kohlensäure, welche den Niederschlag der Kieselsäure (der durch dieselbe Säure des Eisensalzes erzeugt wurde) und des Eisenoxydes (welcher durch das Kali erzeugt wurde) mit sich fortreisst, während die durch die Säure des Eisenoxydes *frei* gewordene Kohlensäure sich mit dem Eisenoxyde verbindet, um ein kohlensaures Eisenoxyd zu bilden. *(Journ. für prakt. Chem. XXII. p.* 41 — 45.)

Harting über die Empfindlichkeit einiger Reagentien.

I. Empfindlichkeit der Stärke, als Reagens auf Jod. Als man eine Reihe von immer verdünnteren Auflösungen von Jodkalium bereitete, die schwach mit Königswasser gesäuert waren, erhielt man folgende Resultate:

No.	Menge des Jods.	Farbe der gefällten Stärke.
1	$\frac{1}{500}$	Schwarz, die Farbe des über dem Niederschlage befindlichen Niederschlages ist braungelb.
2	$\frac{1}{1000}$	Fast dieselbe Farbe.
3	$\frac{1}{2000}$	Dieselbe Farbe des Niederschlages; die Flüssigkeit ist nur sehr wenig gefärbt.
4	$\frac{1}{3000}$	Bläulich-schwarz; die Flüssigkeit ist fast klar.
5 — 6	$\frac{1}{4000}$ — $\frac{1}{5000}$	Bläulich-schwarz; die Flüssigkeit ist ganz klar.
7—11	$\frac{1}{10000}$ — $\frac{1}{40000}$	Sehr dunkelblau.
12—13	$\frac{1}{50000}$ — $\frac{1}{60000}$	Blau, mit einer violetten Nüance.
14—15	$\frac{1}{80000}$ — $\frac{1}{100000}$	Die obere Schicht ist violettblau, die untere violett.
16	$\frac{1}{120000}$	Die obere Schicht ist violett, die untere rosenfarbig.
17	$\frac{1}{150000}$	Der ganze Niederschlag ist rosenfarbig, mit einer violetten Nüance.

No.	Menge des Jods.	Farbe der gefällten Stärke.
18—19	$\frac{1}{2000000}$ — $\frac{1}{2500000}$	Gleichfalls rosenfarbig, aber blos der obere Theil besitzt noch eine geringe violette Nüance.
20—22	$\frac{1}{3000000}$ — $\frac{1}{4000000}$	Der ganze Niederschlag ist etwas rosenfarbig.
23—25	$\frac{1}{4500000}$ — $\frac{1}{5500000}$	Die obere Schicht des Niederschlages ist noch etwas rosenfarbig, die untere weiss.

II. Reagentien auf Säuren. *A.* Auf die Säuren im Allgemeinen. 1) Auf die Schwefelsäure. Veilchensyrup zeigt nicht über $\frac{1}{250}$ Schwefelsäure von 1,829 spec. Gew. an. Einfach-kohlensaures Kali zeigt noch ein geringes Aufbrausen mit $\frac{1}{250}$. Mit wässrigem Fernambukaufguss gefärbtes Papier reagirt nicht über $\frac{1}{10000}$. Mit der wässrigen Tinctur des rothen Kohles gefärbtes Papier röthete sich noch etwas mit $\frac{1}{15000}$. Campecheholz nahm sogleich eine goldgelbe Farbe mit $\frac{1}{50000}$ an. Mit der wässrigen Tinctur des Lackmus gefärbtes Papier färbt sich sogleich durch $\frac{1}{20000}$, und nach einer Stunde sehr wenig roth durch $\frac{1}{50000}$.

2) Auf Phosphorsäure. Das mit der wässrigen Tinctur von Fernambuk und das mit der von Rothkohl gefärbte Papier zeigen beide $\frac{1}{10000}$ wasserfreie Phosphorsäure an. Lackmuspapier röthet sich sogleich durch $\frac{1}{10000}$, und nach einer Stunde durch $\frac{1}{30000}$ derselben Säure.

B. Eigenthümliche Reagentien für die verschiedenen Säuren. 1) Auf die Schwefelsäure. *a*) Auf freie Schwefelsäure. Eine concentrirte Auflösung von Chlorcalcium fällt nach einigen Stunden noch $\frac{1}{250}$ Schwefelsäure von 1,829 spec. Gew. Die Auflösung des essigsauren Bleioxydes giebt einen Niederschlag mit $\frac{1}{40000}$. Die des Chlorbaryums zeigt noch $\frac{1}{60000}$ an.

b) Auf gebundene Schwefelsäure. Essigsaures Bleioxyd trübt eine Auflösung von schwefelsaurem Natron, worin sich die wasserfreie Schwefelsäure im Verhältnisse von $\frac{1}{36000}$ befindet. Chlorbaryumauflösung fällt noch $\frac{1}{45000}$ dieser in der Auflösung desselben Salzes enthaltenen Säure.

2) Auf Salpetersäure. Durch Chlorwasserstoffsäure und ein Goldblättchen konnte man noch $\frac{1}{240}$ Salpetersäure von 1,32 spec. Gew. auffinden. Das Goldblatt hatte sich erst nach 24 Stunden aufgelöst.

3) Auf Phosphorsäure. Durch essigsaures Bleioxyd wurde sogleich $\frac{1}{10000}$ wasserfreier Phosphorsaure aus einer Auflösung gefällt, und nach einer halben Stunde $\frac{1}{20000}$. Kalkwasser trübt gleichfalls die Auflösung von $\frac{1}{10000}$ dieser Säure, während nach einer halben Stunde die nur $\frac{1}{20000}$ enthaltende Auflösung auch einen geringen Niederschlag giebt. Die Chlorbaryumauflösung fällt nicht mehr als $\frac{1}{10000}$ Phosphorsäure.

4) Auf arsenige Säure. Im Ueberschusse zugesetztes Kalkwasser zeigt noch $\frac{1}{4000}$ dieser in Wasser aufgelösten Säure an. Die Auflösung von Kupferoxyd-Ammoniak zeigt noch die Anwesenheit von $\frac{1}{8000}$ an. Durch schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak findet man noch $\frac{1}{12000}$ auf.* Schwefelwasserstoff, in Wasser aufgelöst, erzeugt noch mit $\frac{1}{30000}$ arseniger Säure einen Niederschlag. Das salpetersaure Silberoxyd-Ammoniak giebt noch mit $\frac{1}{36000}$ dieser Säure einen citronengelben Niederschlag. Diese Farbe aber ist bei den in noch verdünnteren Auflösungen sich bildenden Niederschlägen nicht mehr deutlich.

III. Reagentien auf die Metalle und ihre Oxyde. 1) Auf die freien Alkalien im Allgemeinen. Mit der wässrigen Curcumätinctur gefärbtes Papier zeigt noch die Anwesenheit von $\frac{1}{3000}$ Aetzkali an. Das mit Rothkohl gefärbte Papier giebt noch $\frac{1}{7500}$ von demselben Alkali zu erkennen. Fernambukpapier färbt sich mit $\frac{1}{20000}$ etwas violett. Die durch Essigsäure geröthete blaue Farbe des Lackmuspapiers wird durch $\frac{1}{80000}$ noch sehr deutlich wieder hergestellt.

2) Auf das Kali. Die weingeistige Auflösung des Platinchlorürs fällt noch eine Auflösung von salpetersaurem Kali, welche $\frac{1}{205}$ dieser Basis enthält, trübt aber die nicht mehr, welche $\frac{1}{210}$ enthält. Eine sehr concentrirte Auflösung von Weinsteinsäure zeigt noch $\frac{1}{220}$ Kali an, reagirt aber nicht mehr mit $\frac{1}{230}$.**

---

* Die beiden letzten Reagentien fällen noch verdünntere Auflösungen, aber der Niederschlag besitzt alsdann nicht mehr deutlich die ihm eigenthümliche grüne Farbe.

** Der Verf. hat in der Kieselfluorwasserstoffsäure ein sehr sicheres Reagens gefunden, um Natron vom Kali vermittels des Mikroskops zu unterscheiden. Der Niederschlag, welchen man in den Auflösungen dieser letztern Substanz erhält, sie mag sich nun im freien oder verbundenen Zustande befinden, zeigt sich unter dem Mikroskope in Gestalt gallertartiger Massen ohne alles krystallinische Gefüge, während der mit Natron oder seinen Salzen erhaltene Niederschlag immer aus schönen sechsseitigen Krystallen besteht. Wenn man einen Theil Chlornatrium in 1000 Th. destillirtem Wasser auflöst, so bewirkt die Kieselfluorwasserstoffsäure keinen Niederschlag. Bringt man aber einen Tropfen dieser Substanz auf eine Glasscheibe und lässt ihn an der Luft verdampfen, so werden die sechsseitigen Krystalle sogleich sichtbar, besonders an den Rändern des Tropfens. Da ein Tropfen, der nicht über 5 Milligr. wiegt, schon mehr als hinreichend ist, um eine sehr deutliche Wirkung hervorzubringen, so kann man daher durch dieses Mittel noch $\frac{1}{200}$ Milligr. von Chlornatrium auffinden, was $\frac{1}{435}$ Milligr. Natron beträgt, und vermuthlich lässt sich diese Grenze noch weiter ausdehnen. Der durch dieselbe Säure in den Barytsalze enthaltenden Auflösungen gebildete Niederschlag ist auch krystallinisch, aber die Krystalle haben eine sehr längliche elliptische Gestalt.

3) Auf Kalk. Das oxalsaure Ammoniak trübt nach einigen Augenblicken eine Auflösung von Chlorcalcium, welche $\frac{1}{400000}$ Kalk enthält, sehr merklich.

4) Auf Baryt. Die Kieselfluorwasserstoffsäure giebt mit einer Auflösung von Chlorbaryum, worin $\frac{1}{3800}$ dieser Basis enthalten ist, eine leichte Fällung. Eine Auflösung von schwefelsaurem Natron zeigt nach einer halben Stunde noch $\frac{1}{71000}$ davon an.

5) Auf Magnesia. Die Auflösung des basisch-phosphorsauren Ammoniaks zeigt nach 24 Stunden in einer Auflösung der schwefelsauren Magnesia noch die Anwesenheit von $\frac{1}{200000}$ Magnesia an, wofern nur das Reagens sehr concentrirt ist und in einer der untersuchten Flüssigkeit gleichen Menge zugesetzt wird. Diese Vorsichtsmaassregel ist durchaus nothwendig; denn wenn man sich eines nicht so concentrirten und in geringer Menge zugesetzten Reagens bedient, so zeigt sich kein Niederschlag in einer selbst $\frac{1}{1000}$ Magnesia enthaltenden Auflösung. Vermuthlich ist dies auch der Grund, warum Roth die Grenze der Empfindlichkeit dieses Reagens auf $\frac{1}{4000}$ Magnesia festgesetzt hat. Ammoniakflüssigkeit erzeugt nach einigen Augenblicken in einer Auflösung desselben Salzes, welche $\frac{1}{6000}$ Magnesia enthält, einen geringen Niederschlag.

6) Auf Eisen. *a*) Auf Eisenoxydul. Die Galläpfeltinctur und die mit einigen Tropfen von Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Auflösung des Kaliumeisencyanürs zeigen nach einigen Augenblicken in einer Auflösung des krystallisirten schwefelsauren Eisenoxyduls noch die Anwesenheit von $\frac{1}{440000}$ Eisenoxydul an.

b) Auf Eisenoxyd. Die Galläpfeltinctur erzeugt in einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, welche $\frac{1}{300000}$ Eisenoxyd enthält, noch eine sehr schwache violette Färbung. Die Auflösung des Kaliumeisencyanürs zeigt noch $\frac{1}{420000}$ Eisenoxyd in einer Auflösung desselben Salzes an.

7) Auf Kupfer. Ammoniakflüssigkeit erzeugt nach mehreren Stunden noch eine geringe blaue Färbung in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, welche $\frac{1}{9400}$ Kupferoxyd enthält. Kaliumeisencyanür macht in einer Auflösung desselben Salzes noch $\frac{1}{78000}$ dieses Oxydes sichtbar. Gehörig polirtes Eisen zeigt noch $\frac{1}{125000}$ Kupferoxyd oder $\frac{1}{156000}$ metallisches Kupfer in einer durch einen Tropfen Salpetersäure etwas angesäuerten gleichen Auflösung an.

8) Auf Blei. Ein Zinkblech fällt noch das Blei, welches in einer Auflösung des salpetersauren Bleioxyds enthalten ist, worin sich $\frac{1}{3000}$ Bleioxyd befindet. Im Ueberschusse zugesetzte Schwefelsäure fällt noch $\frac{1}{20000}$ in einer Auflösung desselben Salzes enthaltenes Bleioxyd. Die Auflösung des chromsauren Kali's trübt eine Auflösung, welche nur $\frac{1}{70000}$ von demselben

Oxyde enthält. In Wasser aufgelöster Schwefelwasserstoff schwärzt noch ein wenig die Auflösung, welche $\frac{1}{350000}$ davon enthält.

9) Auf Silber. Das chromsaure Kali erzeugt in einer Auflösung des salpetersauren Silberoxyds, welche $\frac{1}{1000}$ Oxyd enthält, noch einen etwas rothen Niederschlag. Jede Reaction hört über $\frac{1}{20000}$ auf. Das arseniksaure Kali giebt mit $\frac{1}{6000}$ einen noch ziemlich deutlichen gelben Niederschlag und reagirt über $\frac{1}{20000}$ Oxyd nicht mehr. Jodkalium erzeugt bis zu $\frac{1}{4000}$ einen gelben Niederschlag und bewirkt über $\frac{1}{30000}$ keinen mehr. Schwefelwasserstoffsäure, in Wasser aufgelöst, fällt noch $\frac{1}{35000}$ davon. Chlornatrium trübt sogleich eine Auflösung, welche nur $\frac{1}{240000}$ Oxyd enthält. *(Journ. für prakt. Chem. XXII. p. 45—52.)*

Kleinere Mittheilungen.

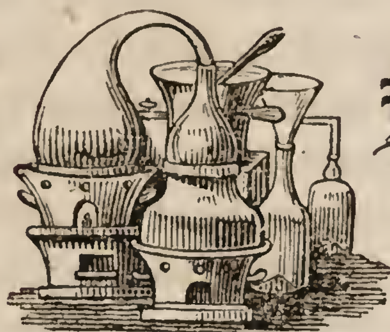
Humin im Flugbrande der Gerste hat LUCAS gefunden. Aether zog aus demselben ein kratzendes Oel, Wasser eine süsslich schmeckende, schleimige Substanz, verdünnte Salzsäure einige Salze aus. Ammoniak färbte sich dann mit dem Rückstande dunkelbraun, und die Lösung liess bei Salzsäurezusatz dunkle Flocken fallen. Das in Ammoniak Ungelöste löste sich durch längere Maceration in Kalilauge ebenfalls mit schwarzbrauner Farbe, und aus der Lösung fällten Säuren ebenfalls Huminsäure. *(Ann. der Pharm. XXXVII. S. 90—94.)*

Reduction der Platinsalze mit Zink nach PARISOT, fand BÖTTGER sehr praktisch, sowohl zu Zersetzung des Chlorplatinkaliums und Chlorplatinammoniums, als auch der von Darstellung des letztern herrührenden Waschwässer. Man setzt etwas Schwefelsäure zu und wirft ein Stück Zinkblech hinein. Durch den Wasserstoff wird alles Platin als Platinschwarz ausgefällt und die Flüssigkeit entfärbt. Mechanisch beigemengtes Zink entfernt man aus dem Platin durch Digeriren und Waschen mit Salzsäure. *(Annal. der Pharm. XXXVII. S. 116.)*

Intelligenz-Blatt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld

Pharmaceutisches Central Blatt.



13. Februar 1841. №. 7.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

H. Wackenroder über den sauren äpfelsauren Kalk.

Das von dem Verf. untersuchte Salz war von Bley nach der Trommsdorff'schen Methode dargestellt. Um vollständigere Krystalle zu erhalten, wurde dasselbe in warmem Wasser aufgelöst und die etwas trübe Flüssigkeit filtrirt. Bei langsamem Verdampfen und allmähligem Abkühlen entstanden sehr schöne, grosse, weisse, meistens concentrisch-strahlige Krystalldrusen von starkem Glas- bis Perlmutterglanz. Die ziemlich harten, mit einander verwachsenen Krystalle sind längsgestreift und auf dem Bruch blättrig. Ihre frei stehenden Enden zeigen sich als gerade rhombische Prismen, die an den spitzen Ecken bis zur Zuschärfung abgestumpft sind, ganz ähnlich den Coelestinkrystallen. Mehrere Krystalle erschienen als sechsseitige Prismen, entstanden durch Abstumpfung zweier Seitenkanten des rhombischen Prisma, welches als die Grundform dieses Salzes betrachtet werden kann.

Man nimmt zwar meistens an, dass nur zwei äpfelsaure Kalksalze existiren, ein neutrales und ein saures Salz; indessen ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass auch ein übersaurer äpfelsaurer Kalk bestehe, und wahrscheinlich auch ein basisches Salz, namentlich der voluminöse schleimige Niederschlag, welcher nach dem Vermischen von Aepfelsäure mit Chlorcalcium und Ammoniak auf Zusatz von Weingeist entsteht. Zuletzt haben Richardson und Merzdorf den neutralen und sauren äpfelsauren Kalk analysirt. Sie digerirten, um das neutrale Salz zu gewinnen, verdünnte Aepfelsäure in der Kälte mit überschüssigem kohlensauren Kalk, wobei aber die Auflösung

ihre stark saure Reaction nicht verlor. Beim Erhitzen der Flüssigkeit bildete sich aber ein krystallinisches Salz, welches in Wasser und in überschüssiger Aepfelsäure kaum auflöslich befunden wurde. Die Zusammensetzung desselben fanden sie zu $2\,CaO + \overline{M} + 2$ aq., in welcher Formel $\overline{M} = C_8\,H_8\,O_8$ gesetzt worden ist. Durch Verdampfen des mit Aepfelsäure genau neutralisirten Kalkwassers unter dem Recipienten der Luftpumpe erhielten sie glänzende blättrige Krystalle, während die rückständige Flüssigkeit eine saure Reaction angenommen hatte. Die Mischung dieses bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Salzes ergab sich ihnen zu $2\,CaO + \overline{M} + 4$ aq. Als die Auflösung desselben in Wasser bis zum Sieden erhitzt wurde, so fiel das erstere Salz mit 2 aq. nieder. Auch durch Erhitzen bis zu 150° verliert der leichtlösliche neutrale äpfelsaure Kalk 2 aq. und wird unlöslich in Wasser. Bei 200° wird das Salz alles Krystallisationswassers beraubt. Von dem sauren äpfelsauren Kalk, welchen sie analysirten, wird blos angeführt, dass er wohlkrystallisirt und rein gewesen sei. Bei gewöhnlicher Temperatur war das Salz $CaO + \overline{M} + 9$ aq., bei 100° getrocknet ergab sich die Mischung zu $CaO + \overline{M} + 5$ aq. und bei 185° getrocknet zu $CaO + \overline{M} +$ aq.

Unser Salz wurde analysirt durch blosse Zerstörung der Aepfelsäure im Feuer und quantitative Bestimmung des Kalks. Nachdem dasselbe an trockner atmosphärischer Luft längere Zeit gelegen hatte, wurde es in einer Platinschale erhitzt. Das Salz schmolz vollständig, blähte sich stark auf, entwickelte scharfe, stechend sauer riechende, zu Thränen reizende Dämpfe, und verkohlte alsdann, wobei nur ein schwaches Verbrennen mit Flamme statt fand. Der Rückstand wurde so lange mässig erhitzt, bis er eine graue Farbe angenommen hatte, um nun als kohlensaurer Kalk in Rechnung gebracht werden zu können. Seine Menge entsprach 13,5 p. c. r e i n e m Kalk.

Bei einem zweiten Versuche wurden nur 12,4 p. c. Kalk gefunden. Die Differenz von 1,1 p. c. rührte aber davon her, dass man den kohlens. Kalk länger erhitzte, als im ersten Versuche geschah. (Wird reiner w e i n s a u r e r K a l k so lange an der Luft erhitzt, bis er w e i s s oder nur h e l l g r a u erscheint, so nimmt aufgegossenes Wasser eine starke alkalische Reaction an, und es entsteht Kalkwasser. Bleibt der Rückstand aber g r a u, so theilt er dem Wasser keine alkalische Reaction mit, obgleich er meistens angefeuchtetes Kurkumäpapier bräunt. Der Gewichtsverlust im letztern Falle, herbeigeführt durch Austreibung einer kleinen Menge von Kohlensäure, ist jedoch sehr gering und in der Regel, z. B. beim Verbrennen der Filtra mit oxalsaurem Kalk, proportional der Gewichtsvermehrung durch den kleinen Rückhalt von Kohle. Will man den Kalk durch heftiges Glühen in ätzenden

Kalk verwandeln, so muss man ihn nach dem Glühen mit etwas Wasser benetzen und nochmals heftig glühen. Man erreicht aber nicht leicht, dass der Kalk ohne alle Gasentwicklung in verdünnter Salzsäure sich auflöst. Noch schwieriger ist es, den Kalkrückstand durch Erhitzen mit kohlensaurem Ammoniak vollkommen in kohlensauren Kalk zu verwandeln. Das Erhitzen des Kalkrückstandes mit festem kohlensauren Ammoniak fruchtet wenig, und selbst, wenn man etwas Wasser hinzufügt, dieses langsam verdampft, und nun wieder schwach erhitzt, bleibt der Rückstand stark alkalisch. Am genauesten ist es immer, wenn man die Bestimmung des Kalks nach dem bis zur hellgrauen Farbe geglühten Rückstande nicht gelten lassen will, den Rückstand in verdünnter Salpetersäure aufzulösen, die geringe Menge von Kohle durch ein Filtrum zu trennen, und nun den Kalk in der Wärme mit ätzendem und kohlensaurem Ammoniak zu fällen. Den Niederschlag wäscht man mit ammoniakalischem Wasser aus, trocknet und erhitzt ihn dann schwach. In der Flüssigkeit bleibt nur eine mit Oxalsäure kaum zu erkennende Spur von Kalk zurück. Als der Rückstand vom Glühen des äpfelsauren Kalks auf diese Weise behandelt worden, ergab sich ein Kalkgehalt von 13,10 p. c.

Die zuletzt erhaltene Menge des Kalks entspricht vollkommen genau der Formel Ca O, Aq + $\overline{\text{M}}$ + 8 aq., also derselben, welche RICHARDSON u. MERZDORF berechneten, und welche auch aus einer der früheren Analysen BRACONNOT's abzuleiten ist. Dieser einbasische oder saure äpfelsaure Kalk löst sich nur in heissem Wasser ziemlich leicht auf; dagegen ist er in Alkohol von 96 p. c. selbst in der Siedhitze so gut wie ganz unlöslich. Auch wässriger Weingeist, etwa von 70 p. c., löst ihn beim Kochen nur theilweise auf, und lässt ein pulvriges, in Wasser nur wenig lösliches Salz von neutralem äpfelsauren Kalk zurück. Erkaltet die starke saure weingeistige Auflösung, so krystallisiren kleine, aber vollständige, sechsseitige, zweiflächig zugeschärfte, glasglänzende, durchsichtige Prismen aus, welche nichts anders sein können, als der obige saure äpfelsaure Kalk. Die Krystalle verschwinden aber wieder, so wie der Weingeist an der Luft verdunstet und die Auflösung wässriger wird. Nach allmähliger Verdampfung des Wassers hinterbleibt ein in feinen Nadeln krystallisirtes Salz mit einem flüssig bleibenden syrupartigen Rückstande. Jenes Salz zeigt sich nicht minder kalkhaltig, als der unkrystallisirte Rückstand, und beide können als übersaure Kalksalze angesehen werden. Offenbar ist, was man auch bei Pflanzenanalysen zu bemerken Gelegenheit hat, das krystallisirte saure Kalksalz fähig, einen Theil seiner Säure in Verbindung mit Kalk an wässrigen Weingeist abzutreten. Das übersaure Kalksalz giebt dagegen an Alkohol von 96 p. c. fast ganz reine Aepfelsäure ab. Beim Erhitzen kocht es heftig, giebt erstickend saure

Dämpfe aus, und hinterlässt nur sehr wenig kohlensauren Kalk. *(Arch. der Pharm. XXIV. S. 290 — 294.)*

Ueber die Ursache des veränderlichen Einflusses der Capillarität an Barometern, von H. Buff.

Bekanntlich erhält das Quecksilber in der leeren Kammer des Barometers durch wiederholtes Auskochen zuweilen eine ebene, ja sogar eine mässig concave Oberfläche. Man betrachtete dies früher als einen Beweis der gänzlichen Abwesenheit von Luft und Feuchtigkeit, bis Dulong wahrscheinlich zu machen suchte, dass jene Erscheinung von kleinen Mengen dem Quecksilber beigemischten Quecksilberoxyds herrühre. Diese Erklärung wird von einigen Physikern neuerdings nicht mehr als genügend angesehen. Die folgenden Versuche werden jedoch zeigen, dass Dulong in der Hauptsache gleichwohl recht hatte.

Wenn man chemisch reines Quecksilber (durch Reduction aus Zinnober mit Eisenfeile erhalten) in einem Glasrohr von beliebiger Weite allmählig erhitzt, so bemerkt man sehr deutlich eine Abnahme der Quecksilberkuppe in dem Masse, als die Feuchtigkeit entweicht. Ein gänzliches Verschwinden der Kuppe lässt sich aber auf diese Weise nicht erzielen, selbst wenn man die Hitze bis zum Sieden des Quecksilbers treibt und mit dem Auskochen eine kurze Zeit fortfährt. Wird jedoch die siedende Flüssigkeit, aus der alle Feuchtigkeit vertrieben worden, sich selbst überlassen, so bemerkt man bald, während das Quecksilber sich abkühlt, ein zunehmendes Sinken der Kuppe; dann wird die Oberfläche eben, und das ganz kalt gewordene Quecksilber zieht sich an den Wänden hinauf. Erhebt man die Temperatur von Neuem zur Siedhitze, so zeigt sich auch die Convexität wieder, um beim Erkalten abermals zu verschwinden. Nach und nach aber, bei oft wiederholtem und lange fortgesetztem Auskochen nahm die Adhärenz des Quecksilbers in dem Grade zu, dass sogar bei einer der Siedhitze ganz nahen Temperatur sich keine Wölbung mehr zeigte. Während dieser anhaltenden Einwirkung der Hitze bildete sich auf dem Quecksilber ein gelblicher Staub, der mehr und mehr zunahm, und am Glase setzten sich hier und da röthliche Flecke ab, die unverkennbar Quecksilberoxyd waren. Auch verloren sie sich, nach Entfernung des metallischen Quecksilbers, durch blosses Erhitzen.

In einem heiss verschlossenen Rohre kann man diesen Zustand lange erhalten. Hat man es aber offen stehen gelassen, so wird man meistens schon nach 24 Stunden die Kuppe wieder finden. Durch Losreissen des

Quecksilbers von der Wand des verschlossenen Glases, durch Neigen des Rohrs oder Schütteln, konnte die Kuppe nicht wieder erhalten werden. Ein Tropfen Wasser, welchen man auf das Quecksilber fallen liess, stellte sie sogleich wieder her. Ja, wenn man dasselbe nur mit angehauchtem Löschpapier von der Glaswand trennte, kam die gewöhnliche Wölbung alsbald zum Vorschein.

Aus diesen Beobachtungen folgt, dass Abwesenheit der Luft durchaus kein Erforderniss ist, um dem Quecksilber eine ebene Oberfläche ertheilen zu können; dass seine Adhäsion zum Glase bei sinkender Temperatur zunimmt, und dass dieselbe durch Gegenwart von Feuchtigkeit aufgehoben wird.

Reines, aber feuchtes Quecksilber wurde in einem Glasrohr von 5 Lin. Durchmesser durch einen Strom von, über Chlorcalcium getrockneter, Kohlensäure ausgetrocknet. Diese Operation allein bewirkte ein stärkeres Anhängen des Quecksilbers an der Glaswand, oder eine schärfere Begrenzung des Meniskus, verbunden mit einer geringen Abnahme seiner Höhe. Nachdem der Gasstrom so lange gewährt hatte, dass man voraussetzen durfte, alle atmosphärische Luft sei entfernt, wurde erwärmt und die Hitze allmählig bis zum Sieden gesteigert. Die Kuppe sank zwar, aber hörte nicht ganz auf, und ungeachtet jede Spur von Feuchtigkeit verschwunden war, erhielt sie sich selbst in der kalt gewordenen Flüssigkeit, wiewohl in beträchtlich verminderter Höhe. Dieses Verhalten änderte sich nicht, nachdem die Siedhitze, stets unter Abschluss von Sauerstoff, eine halbe Stunde hindurch erhalten worden war.

Wenn es also auch gewiss ist, dass die Adhäsion des Quecksilbers zum Glas durch Entfernung der Feuchtigkeit vermehrt werden kann, so sieht man doch zugleich, dass, um diesen Effekt auf den höchsten Grad zu steigern, noch andere Bedingungen erforderlich sind.

Zu demselben Quecksilber, welches, mit einer Atmosphäre von Kohlensäure bedeckt, seine convexe Oberfläche beibehalten hatte, wurden einige Körnchen rothes Quecksilberoxyd gesetzt, dann unter einem fortdauernden Strom trockner Kohlensäure von Neuem erhitzt. Im Augenblicke des Siedens löste sich das Oxyd zum Theile auf, und die Adhäsion des Quecksilbers vermehrte sich augenblicklich. Beim Erkalten bildete sich eine concave Oberfläche. Durch erneuerte Einwirkung der Hitze, unter Abschluss oder auch beim Zutritt der Luft, konnte dieser Zustand nicht geändert werden, aus dem einfachen Grunde, weil das Quecksilberoxyd bei seiner Erzeugungstemperatur oder bei derjenigen Hitze, wobei metallisches Quecksilber siedet, noch nicht zersetzt wird.

Wenn man aber die von Dulong empfohlene Reinigungsmethode befolgt, nämlich das kalt gewordene Quecksilber mit einer Auflösung von Schwefel-

wasserstoff oder mit etwas verdünntem Schwefelammonium schüttelt, und dadurch das beigemischte Oxyd in ein Schwefelmetall verwandelt, dann durch Filtriren und wiederholtes Auswaschen das anhängende Schwefelammonium sorgfältig wieder entfernt, so erhält man das Quecksilber wieder in seiner ganzen früheren Beschaffenheit.

Da nun bei der Destillation des Quecksilbers immer etwas Oxyd gebildet wird, da aus demselben Grunde während des Auskochens der Barometer aller im Glasrohr enthaltene Sauerstoff sich in Oxyd verwandeln muss, so begreift man, dass das in einem Barometer enthaltene Quecksilber sich an den Glaswänden um so mehr anhängen wird, je weniger man Sorge getragen hat, während des Reinigungsprocesses und des Einfüllens die Luft entfernt zu halten.

Einen Einfluss, abhängig von der verschiedenartigen chemischen Zusammensetzung der Glasröhren, konnte der Verf. mit Sicherheit nicht wahrnehmen. *(Annal. der Pharm. XXXVI. S.* 113 — 117.)

Thermochemische Untersuchungen, von Hess.

Bereits S. 369 des vorigen Jahrganges haben wir eine Notiz über diese interessanten Versuche, so wie S. 723 die Beschreibung und Abbildung des dabei angewendeten Calorimeters gegeben. Wir lassen hier die Details der Versuche selbst folgen.

Der Verf. begann damit, Schwefelsäure und Wasser in bestimmten Verhältnissen zu vermischen. Da die gewöhnliche Schwefelsäure ($\dot{\text{H}} \dddot{\text{S}}$ nicht ohne Gefahr mit der zur Bildung des Bihydrats ($\dot{\text{H}}_2 \dddot{\text{S}}$) erforderlichen Wassermenge verdünnt werden kann, so sah sich der Verf. genöthigt, zu einer indirecten Methode zu greifen. Er bestimmte zunächst, bis zu welchem Punkt die Säure verdünnt werden musste, damit ein neuer Zusatz von Wasser keine mit dem Thermometer wahrnehmbare Temperatur-Erhöhung hervorbringe. Dazu diente ein auf Glas getheiltes Collardeau'sches Thermometer, das Zehntelgrade mit Genauigkeit beobachten liess.

Nachdem man die zu erreichende Grenze gefunden, suchte man mittels der Tafeln von Parkes* die Wassermenge, welche erforderlich, um Schwefelsäure mit einem Wassergehalt von 1, 2, 3, 4, 5 Atomen auf diese Dichte zurückzuführen. Zu dem Ende bereitete man, nach denselben Tafeln, eine gewisse Menge dieser Säuren von verschiedenem Wassergehalt. Hierauf vermischte man eine Portion einer dieser Säuren mit der erforderlichen Wassermenge, was in einem Glasgefäss geschah. Die beiden Flüssigkeiten hatten

---

* Parkes, *Chemical Essay, T. I. p.* 504.

genau einerlei Temperatur, was man leicht dadurch erreichte, dass man sie über Nacht neben einander stehen liess. Nach gemachter Mischung zeigte das Thermometer die Temperatur der Flüssigkeit an. Da die Masse der Flüssigkeit, so wie die Temperaturerhöhung, bekannt war, so hatte man die durch die Verbindung entwickelte Wärme. Zur Vergleichung der von mehrern Versuchen gelieferten Resultate bedurfte es einer Einheit; zu solcher nahm man einen Theil als wasserfrei angesehener Schwefelsäure. Gesetzt nun, der Versuch wäre mit der Säure $\dot{H}_3 \dddot{S}$ gemacht. Da die Menge dieser letzteren bekannt war, so war es auch die darin enthaltene Menge wasserfreier Säure, z. B. 4 Th. Die vom Versuch angegebene Wärmemenge, dividirt durch 4, zeigt also an, wie viel Theile Wasser durch einen Theil wasserfreier Säure um einen Grad in der Temperatur erhöht werden. Auf diese Weise wurden folgende Resultate erhalten:

Säure.	Entwickelte Wärmeeinheiten.	Multipla.
$\dot{H}_6 \dddot{S}$	43,8	2
$\dot{H}_4 \dddot{S}$	67,2	3
$\dot{H}_3 \dddot{S}$	93,5	4
$\dot{H}_2 \dddot{S}$	132,6	6
$\dot{H} \dddot{S}$	227,5	10

Diese Zahlen sind nicht ganz richtig; denn abgesehen davon, dass auf sie das Verfahren nothwendig von Einfluss war, hatte man sie nicht wegen der Wärmecapacität der Flüssigkeit berichtigt, sondern diese als nahe gleich der des Wassers angenommen. Diese Annahme ist aber nicht richtig. Berichtigt wegen der Wärmecapacität der Flüssigkeit werden diese Zahlen ungefähr:

$\dot{H}_6 \dddot{S}$	39,4
$\dot{H}_4 \dddot{S}$	60,4
$\dot{H}_3 \dddot{S}$	84,1
$\dot{H}_2 \dddot{S}$	119,34
$\dot{H} \dddot{S}$	204,75

Diese Versuche wurden nun mittels des beschriebenen Calorimeters auf die dort angegebene Weise wiederholt. Wir theilen für die erste Versuchsreihe die Angaben beispielsweise vollständig mit, werden aber später nur die Resultate angeben:

Der ganze Apparat, nebst der erwähnten Bleischeibe, berichtigt wegen der Wärmecapacität, entsprach 309 Th. Wasser. Ohne die Scheibe wog der Apparat 3158,1 Grm. Die Wärmecapacität des Kupfers zu 0,0949 angenommen, kam er gleich 299,7 Grm. Wasser. Ueberdies enthielt der Apparat 7500 Grm. Wasser. Folgendes sind die Versuche, welche zur Auffindung der von der Schwefelsäure entwickelten Wärmemengen dienten.

1) Der Apparat voll Wasser	7809,7	
Glasgefässe 100grm. × 0,19	19	
Säure ($\dot{H}\dddot{S}$) 266,4		
Wasser 48		
314,4 ($\dot{H}_2\dddot{S}$) × 0,474 =	149,9	
Gesammtmasse	7978,6	
Temperatur-Erhöhung = 2°,1. Dies giebt		77,17
2) Apparat voll Wasser	7809,7	
Glasgefässe 100grm. × 0,19	19	
Säure ($\dot{H}\dddot{S}$) 370		
Wasser 71		
441 × 0,474	210,3	
Gesammtmasse	8039,0	
Temperatur-Erhöhung = 2°,9. Dies giebt		77,33

In allen Fällen, wo nicht das Gegentheil gesagt ist, ward die Zahl für die Wärmecapacität durch einen directen Versuch bestimmt.

3) Apparat voll Wasser	7809,7	
Glasgefässe 150 Grm. × 0,19	27,5	
Säure ($\dot{H}\dddot{S}$) 185		
Wasser 71		
256 ($\dot{H}_3\dddot{S}$) × 0,5	128,0	
	7965,2	
Temperatur-Erhöhung = 2°,2. Daraus:		116,7

Die Wärmecapacität von $\dot{H}_3\dddot{S}$ ist nicht das Resultat eines directen Versuchs, sondern eine annähernde Schätzung.

4) Apparat voll Wasser	7809,7	
Glasgefässe 150 Grm. × 0,19	27,5	
Säure ($\dot{H}_2\dddot{S}$) 528 Grm.		
Wasser 85		
613,2 × 0,5	306,6	
	8143,8	
Temperatur-Erhöhung = 1°,7. Daraus:		38,56.

Man versuchte auch, die durch wasserfreie Säure bewirkte Wärmeentwicklung zu bestimmen. Zu dem Ende wurde sie in einer Röhre aufgefangen und mit der Röhre gewägt. Da wegen der geringen Menge von Säure nicht der ganze Calorimeter angewendet werden konnte, so nahm man nur den inneren Cylinder, und umgab ihn mit einem schlechten Wärmeleiter. Wohl verschlossen und zum Behufe der Vermischung geschüttelt, wurde der Cylinder gleich hernach geöffnet, das Thermometer hineingesteckt und die Temperatur beobachtet. Die an den Berührungsstellen entwickelte Wärme

war so stark, dass die Glasröhre ganz zertrümmert ward, und deshalb erforderte es grosse Sorgfalt, nicht das kleinste Glasstück verloren gehen zu lassen. Sämmtliche Glasstücke wurden gesammelt, gewaschen, gewägt und, was am früheren Gewicht fehlte, als Menge der angewandten Säure betrachtet; sie betrug 15,92 Grm. Da indess diese Bestimmungsweise der Säuremenge zu leicht Fehlern ausgesetzt zu sein schien, und die durch die Vermischung erhaltene Säure zu verdünnt war, um ihre Stärke mit dem Araeometer zu bestimmen, so zersetzte man eine gewisse Menge der aus der Vermischung entstandenen Säure durch eine vollkommen neutrale Lösung von Chlorbaryum, und hing ein gewogenes Stück Marmor hinein, wie es Runge für die Salzsäure angegeben hat. Dies Mittel gab 16 Grm. wasserfreier Säure.

Glas	5,26	beide berichtigt wegen ihrer Wärmecapacität.
Cylinder	93,47	
Säure	15,97	
Wasser	700,00	
	814,70	

Temperatur-Erhöhung = 10°. Daraus denn: 510,1.

Dies Resultat ist nicht weiter berichtigt worden, da die Wärmecapacität des Gemenges nicht merklich von der des Wassers abwich.

Aus dieser Versuchsreihe ergaben sich nun die a. a. O. angegebenen Resultate, aus denen der Verf. sein erstes Gesetz ableitet. — Wir lassen nun die Versuche folgen, aus denen die a. a. O. S. 370 mitgetheilten, das zweite Gesetz belegenden Reihen abgeleitet sind:

a) Mit Ammoniak.

1) Apparat voll Wasser		7809,7
Glasgefässe	100 × 0,19	19
Säure $(\dot{H}\ \ddot{S})$	92,5	
Ammoniak	280,5	
	373,0 × 0,828	308,8
		8137,5

Temperatur-Erhöhung = 5°,44
Bei einem anderen Versuch 5 ,6
Mittel 5°,52

Diese Zahlen geben 595,8

2) Apparat voll Wasser		7809,7
Glasgefässe	100 × 0,19	19
Säure $(\dot{H}_2\ \ddot{S})$	88	
Ammoniak	233,75	
	321,7 × 0,76	244,5
		8073,2

Temperatur-Erhöhung = 3°,92. Daraus 518,9

3) Apparat voll Wasser 7809,7

Glas		19
Säure ($\dot{H}_3\ \dddot{S}$)	81,5	
Ammoniak	187,0	
	268,5 × 0,77	206,7
		8035,4

Temperatur-Erhöhung = 2°,9. Daraus: 480,5

4) Apparat voll Wasser 7809,7

Glas		19
Säure ($\dot{H}_6\ \dddot{S}$)	70,5	
Ammoniak	93,5	
	164,0 × 0,786	128,9
		7957,6

Temperatur-Erhöhung = 1°,7. Daraus: 446,2.

b) Mit Kali. Das Kali verbindet sich, gleich der Schwefelsäure, in mehrern Verhältnissen mit Wasser, so dass man, bei Anwendung der nämlichen Menge Alkali, aber als Auflösung von verschiedener Dichtigkeit, abweichende Zahlen erhält. Man muss die Lösung so verdünnt anwenden, dass sie bei einem Zusatz von Wasser keine Wärme mehr entwickelt. Da die zu behandelnde Masse von Flüssigkeit zu gross war, um den Versuch im Calorimeter anzustellen, so bediente man sich der Methode des Vermischens. Das Gefäss, in welchem man die Vermischung vornahm, ist eine fast kugelförmige Flasche von einem Liter Raumgehalt. Ihr Gewicht ist 290 Grm., was, berichtigt wegen der spec. Wärme des Glases, 55 Grm. Wasser gleich kommt. Man goss das Wasser hinein, und darauf so viel Kalilauge, als zur Sättigung einer gewissen Menge Säure erforderlich war. Die Beobachtung der Temperatur der Flüssigkeit geschah immer nach dem Zusatz des Kali, und darauf die der Temperatur-Erhöhung nach dem Zusatz der Säure. Alle diese Flüssigkeiten wurden dem Volume nach gemessen. Nachdem das Gemenge auf die gewöhnliche Temperatur gekommen, bestimmte man deren Dichtigkeit, die, multiplicirt mit dem Volum, das Gewicht der Flüssigkeit gab. Ihre specifische Wärme wurde durch den Versuch = 0,943 gefunden.

1) Für Schwefelsäure $\dot{H}_6\ \dddot{S}$

Wasser	700 C. C.
Kalilösung	100 C. C.
Säure	33
	833

Spec. Gewicht des Gemenges = 1,025

Temperatur-Erhöhung = 16°,6

Die angewandte Säure enthielt 20 Grm. voraussetzlich wasserfr. Säure.
Resultat 445,4

2) Für Säure $\dot{H}_3\ \dddot{S}$

Wasser 700 C. C.
Kalilösung 100 C. C.
Säure 20,62 (darin 20 Grm. wasserfreie Säure)
Dichte 1,025
Temperatur-Erhöhung = 11°,4
Resultat 483,4

3) Für die Säure $\dot{H}_2\ \dddot{S}$

Wasser und Kalilösung 800 C. C.
Säure 16 C. C. (darin 20 Grm. wasserfr. S.)
Dichte 1,025
Temperatur-Erhöhung = 12°,5
Resultat 527,1

4) Für die Säure $\dot{H}\ \dddot{S}$

Wasser und Kalilösung 800 C. C.
Säure 13,4 C. C. (darin 20 Grm.)
Dichte 1,025
Temperatur-Erhöhung = 14°,2
Resultat 597,2

c) Mit Natron. Zwei Versuche mit Aetznatron gaben:

$\dot{H}\ \dddot{S}$			608,7
$\dot{H}_6\ \ddot{S}$	447,4	155,6	603,0

d) Mit Kalk. Um die Mengen der angewandten Substanzen zu bestimmen, wurde der Kalk wasserfrei gewogen; darauf in eine Flasche mit 700 Grm. Wasser gebracht, löschte er sich und bewirkte eine Temperatur-Erhöhung. Man wartete nun, bis die Temperatur auf die der umgebenden Luft herabgekommen war, und fügte dann die Säure hinzu. Es muss bemerkt werden, dass man, bei allen Versuchen mit Alkalien, darauf sah, dieselben in Ueberschuss anzuwenden, zunächst um der Sättigung der Säure gewiss zu sein, dann aber auch, damit, wenn das Alkali zufällig etwas Kohlensäure enthielt, diese nicht nur nicht entweichen und dadurch das Resultat trüben, sondern auch kein Bicarbonat bilden möchte, was gleichfalls das Resultat gestört haben würde. — Nach gemachter Vermischung befanden sich die Elemente offenbar in einer anderen Ordnung verbunden. Deshalb bestimmte man allemal, wenn die Mischung flüssig war, die Wärmecapacität derselben durch einen directen Versuch. Dies konnte nun bei Anwendung von Kalk nicht geschehen, und daraus entsprang die Nothwendigkeit, sowohl

die Zusammensetzung des Gemenges als die specifische Wärme jeder darin enthaltenen Substanz in Betracht zu nehmen.

1) Für die Säure $\dot{H}_6 \dddot{S}$

Angewandte Substanzen.		Erfolgendes Gemenge.		Masse.
Säure	46,5 Grm.	$\dot{Ca}\dddot{S} + \dot{H}$	43,18 . 0,302	13,04
Kalk	53,1	$\dot{Ca}\dot{H}$	51,19 . 0,2	10,24
Wasser	700,0	Wasser	705,23	705,23
		Glas		55
				783,51

Temperatur-Erhöhung = 12°,3

Resultat 481,8

2) Für die Säure $\dot{H}_2 \dddot{S}$

Substanzen.		Erfolgendes Gemenge.		Wasser.
Säure	28,48	$\dot{Ca}\dddot{S} + \dot{H}$	43,18 . 0,302	13,04
Kalk	53,1	$\dot{Ca}\dot{H}$	51,19 . 0,2	10,24
Wasser	700		687,21	687,21
	781,58		781,58	
			Glas	55
				765,49

Temperatur-Erhöhung = 14°,2

Resultat 543,5

3) Für die Säure $\dot{H}\dddot{S}$. Die Menge dieser Säure betrug 24,6 Grm., die übrigen Substanzen blieben dieselben. Temperatur-Erhöhung = 16°,5. Resultat = 628,3.

Addirt man zu diesen Zahlen die vom Wasser entbundene Wärmemenge, so erhält man:

$\dot{H}\dddot{S}$		628,3
$\dot{H}_2\dddot{S}$	543,5 + 77,8	621,3
$\dot{H}_3\dddot{S}$	481,8 + 155,6	637,4

Diese Versuche wurden im Calorimeter wiederholt.

4) Für die Säure $\dot{H}_6 \dddot{S}$

Vor der Vermischung.		Hiernach		Masse.
Kalk	106,37 Grm.	$\dot{Ca}\dddot{S} + \dot{H}_2$	86,37 . 0,302	26,08
Säure	93,06	$\dot{Ca}\dot{H}$	102,58 . 0,2	20,51
Wasser	206,70	Wasser	307,17	307,17
	496,13		496,12	
Glas und Apparat voll Wasser				7818,70
				8172,46

Temperatur-Erhöhung = 2°,4

Resultat 489,2

Diese Versuche konnten mit zwei Fehlerarten behaftet sein, und dies veranlasste, sie zu wiederholen. Der erste Fehler besteht darin, dass man den Kalk nicht wasserfrei in den Calorimeter bringen kann; denn in diesem Zustande mit der Säure gemischt, verbindet er sich mit ihr nur unvollkommen oder erst nach beträchtlicher Zeit. Daher wurde der Kalk in einem Porcellanschälchen gewogen, gelöscht und wieder gewogen. Die Gewichtszunahme zeigte die Menge des angewandten Wassers an. Die entstandene Kalkmilch erfordert eine ziemlich beträchtliche Zeit, um die Temperatur des Zimmers wieder anzunehmen; man muss sie also, um sie darauf zurückzuführen, in Eis stellen und umrühren; allein dessen ungeachtet kann es geschehen, dass das Thermometer den Boden des Gefässes berührt, und eine geringere Temperatur als die der Mitte der Masse anzeigt, was eine zu hohe Zahl geben würde. Die zweite Fehlerquelle kann im entgegengesetzten Sinne wirken. Der aus der Mischung erfolgende wasserhaltige schwefelsaure Kalk ist ziemlich teigig; es kann also geschehen, dass das Glas, welches sich in dem Apparat befindet, nicht genug umgeschüttelt wird, und dann theilt die Wärme sich nicht schnell genug den Wänden des Cylinders mit. Man glaubte nicht, dass diese Ursache in dem angeführten Versuch mitgewirkt habe; indess, um diese Fehlerquellen zu vermeiden, und da der von uns angewandte Kalk keine Kohlensäure enthielt, so wurde die Menge desselben verringert, und überdies brachte man einige Bleikugeln in den Apparat, welche eine vollständige Vermischung bewirkten. Die Resultate waren jetzt:

für $\dot{H}_6 \dddot{S}$ 490,9, für $\dot{H}_2 \dddot{S}$ 556,4 — 564,6, für $\dot{H} \dddot{S}$ 645.

Fügen wir zu diesen Zahlen die vom Wasser entwickelte Wärme, so haben wir:

$\dot{H} \dddot{S}$	645	0	645
$\dot{H}_2 \dddot{S}$	564,6	77,8	642,4
$\dot{H}_2 \dddot{S}$	556,4	77,8	634,2
$\dot{H}_6 \dddot{S}$	490,9	155,6	646,5
$\dot{H}_6 \dddot{S}$	489,2	155,6	644,8
		Mittel	642,6

Das Mittel der durch directe Vermischung und ohne Dazwischenkunft des Calorimeters erhaltenen Resultate ist 628,9. Diese Zahl ist nothwendig zu gering, da die Verbindung nicht so rasch vor sich gehen kann, als wenn man die beiden Flüssigkeiten vermischt, und da die Temperatur-Erhöhung weit beträchtlicher ist, als im Calorimeter. Nimmt man das Mittel aus diesen letzten Versuchen, 642,6, an, so kann man fragen: woher diese grosse Zahl, da doch die andern Basen sämmtlich eine Zahl nahe an 600 geben. Dies kann zwei Ursachen haben: 1) die beiden mit dem schwefelsauren Kalk verbundenen Atome Wasser entwickeln nothwendig Wärme, oder es

wäre keine chemische Verbindung; 2) oder das Resultat ist der Gestarrung der Schwefelsäure zuzuschreiben.

Um darüber aufzuklären, machte man einen vorläufigen Versuch, der anzeigte, dass, wenn der Gyps gesteht, auf 1 Schwefelsäure ($\dddot{S}$) 36,5 Wärme entwickelt werden. Man machte einen anderen Versuch auf dem Wege der Mengung:

Das angewandte Glas wog			174,5 Grm. × 019	3315
Vor der Mischung.		Hernach.		
$\dot{C}a\dddot{S}$	100	$\dot{C}a\dddot{S} + \dot{H}_2$	120 × 0,302	36,24
Wssser	400	Wasser	380	380,00
				449,39

Temperatur-Erhöhung = 4°,9.

Dies giebt 37,7.

Zieht man diese, obwohl zu geringe Zahl von dem Mittel 642,5 ab, so erhält man 604,9 für die von der Schwefelsäure und dem Kalk entwickelte Wärme.

Vor diesen Versuchen hätte man gesucht, die bei Verbindung des Kalks mit Wasser entwickelte Wärme zu messen. Sie war 167,2.

(Schluss folgt im nächsten Stück.)

Darstellung der *Calcaria sulphurato-stibiata*, von Bolle.

Befolgt man bei Bereitung dieses Präparats die Vorschrift der *Pharm. borussica*, so gelingt es selten, den richtigen Punkt des Glühens der Mischung, auf den Alles ankommt, zu treffen. Die Decke von Austerschaalen, unter der sich die Mischung befindet, ist ein Hinderniss, öfter eine Probe herauszunehmen, und je öfter man dies thun wollte, je öfter käme man in Gefahr, von den Austerschaalen der Mischung unter die Decke zu bringen. Will man diese Gefahr umgehen, so arbeitet man aufs Gerathewohl, und man erhält ein unbrauchbares Präparat, das zwar beim Uebergiessen mit Salzsäure genug Goldschwefel zeigt, das aber in einer filtrirten Abkochung, beim Zusatz von Salzsäure, sich von ausgeschiedenem Goldschwefel kaum gelb färbt.

Sicher kommt man zu einem erwünschten Ziele, wenn man auf folgende Art verfährt: Man wähle eine, auch im Boden gleichförmige dünne gewöhnliche Arzneiflasche aus, fülle sie bis zu Dreiviertel mit dem Gemenge aus Austerschaalen, Spiessglanzmetall und Schwefel, verschliesse die Flasche möglichst gut mit einem Kreidestöpsel und füttere sie in einen Schmelztiegel mit trocknem Sande bis an das Halsgewölbe ein. So vorgerichtet, bringt man

den Tiegel mit seinem Inhalte in den Windofen und feuert vorsichtig. Wenn der Tiegel unten zum Glühen kommt, erhebt sich ein Schwefelflämmchen um dem Kreidestöpsel des Glases. Man verstärkt das Feuer, bis das Flämmchen erlischt, entfernt ersteres dann schnell, schliesst die Züge des Ofens und lässt erkalten. Noch etwas warm bringt man den Inhalt der Flasche, die *Calcaria sulphurato-stibiata*, in gut verkorkte, verpichte Flaschen. Sie hat die vorgeschriebene Farbe, und röthet sich je länger je mehr. Ein solches Präparat, das mehrere Monate alt war, wurde untersucht:

50 Gran desselben wurden in einem Kolben zu vier Malen, mit je 1000 Gran destillirten Wassers, eine Viertelstunde lang gekocht. Unterdessen hatte sich der ganze Inhalt des Kolbens, obgleich nach jedesmaligem Kochen Zeit gelassen wurde zum Absetzen, auf das Filtrum geschlämmt. Dasselbe wurde nun so lange mit kochendem Wasser übergossen, bis eine Probe der ablaufenden Flüssigkeit, bei Zusatz von Salzsäure, nur gelblich gefärbt wurde. Es waren in Allem 30 Unzen Wasser aufgewendet worden. Die klare Flüssigkeit wurde so lange mit reiner Salzsäure versetzt, als noch ein Niederschlag von Goldschwefel entstand. Dieser gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, wog $8\frac{1}{8}$ Gran. Es wurde also der grösste Theil der Summe des angewendeten Spiessglanzes und Schwefels als Goldschwefel erhalten. Nach der Rechnung hätte dieser 13,6 . . . betragen müssen. *(Arch. der Pharm. XXIV. S.* 294 — 296.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber die Wirkungen der Platinverbindungen auf den Organismus hat Dr. Höfer Versuche angestellt, aus denen sich ergiebt, dass dieselben ebenfalls giftig wirken, jedoch weniger als Goldchlorid und Sublimat; Platinchlorid zeigt erst in der Gabe von 1 Scr. deutlich giftige Wirkungen, Chlorplatinnatrium erst bei $1\frac{1}{2}$ Scr. Concentrirte Platinlösung erzeugt Jucken auf der Haut und Erythem; innerlich wird erst die Magenschleimhaut gereizt, dann auch das Gehirn afficirt. Weniger stark wirkt Chlorplatinnatrium. Die therapeutische Wirkung ist eine mischungsändernde, also dem Quecksilber, Jod, Gold und Arsen analog; das Platin ist aber minder gefährlich als Gold und hat nicht die unangenehmen Nebenwirkungen des Quecksilbers. Sein Platz ist vorzüglich in Behandlung der Syphilis, wo es der Verf. dem Gold und Quecksilber vorzieht, und gegen rheumatische Affectionen. *(Gaz. médicale* 1840. *No.* 48.)

Darstellung des *Ferrum sulphuratum* nach Bolle. Abschnitte von recht dünnem, nicht verrostetem Eisenblech (gebrauchte und mit Säure gereinigte Stahlfedern) werden in einem bedeckten Schmelztiegel bis zur Weissglühhitze gebracht, und ihnen bei dieser Temperatur, in schneller Folge, Schwefel in Stücken zugesetzt. Bei einem gewissen Punkte, wenn Schwefel genug hinzu kam, scheint es, als wenn die Masse plötzlich, von dem Aufschlagen einer Lohe begleitet, in Fluss kommt, aber auch eben so

plötzlich erstarrt sie wieder zu einem purpurroth glühenden Kuchen. Hierbei bedeckt man den Tiegel und glüht noch etwas tüchtig, lässt erkalten und zerschlägt den Tiegel. Das darin enthaltene Schwefeleisen ist von metallischem Glanze, dem Schwefelkies sehr ähnlich, oft bunt angelaufen, und entwickelt auch bei niederer Temperatur lebhaft einen Schwefelwasserstoff, der zu $\frac{3}{4}$ von Kalilauge absorbirt wird. *(Arch. d. Phar. XXIV. S. 296.)*

Verhütunng des Spritzens bei der Darstellung von Blausäure. Das Spritzen der Mischung bei der Destill. dieser Säure war Ursache, dass die *Ph. bor.* das Verschliessen der Oeffnung des Destillirgefässes mit Gaze vorschrieb. Dies Spritzen wird ganz verhindert, wenn man Platindrähte in das zu dest. Gemenge bringt, und sind abgenutzte Platinschwämme, wie solche zur Zeit leicht zu erlangen sind, nachdem man sie von ihrer oxydablen Fassung befreit, ganz geeignet zu dem Zwecke. *(Arch. d. Ph. XXIV. S. 296—297.)*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld

Pharmaceutisches Central Blatt.



20. Februar 1841. №. 8.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Thermochemische Untersuchungen, von Hess.

(Schluss.)

Versuche mit Salzsäure. Zu den Versuchen wurde Säure von 1,125 spec. Gew. = $\dot{H}_{12}$ H Cl angewendet. Diese entwickelte noch

mit Wasser 50,84		
mit Ammoniak 318,8, wenn Säure u. Ammoniak zugleich mit d. W. vermischt wurde,		369,1 = 318,8 + 50,84
mit Aetzkali		361,9
mit Natron	im Mittel	368,2
mit Kalkhydrat	im Mittel	439,7
mit wasserfreiem Kalk	im Mittel	592,9

Der wasserfreie Kalk entwickelt bei seiner Vermischung mit 1 Aeq. Wasser im Mittel 163,03 Wärme. Es ist aber 439,7 + 163,03 = 602,75. — Wenn sich 1 Aeq. Chlorcalcium mit 6 Aeq. Wasser verbindet, so entwickelt sich im Mittel 236,4 Wärme. Beim Auflösen in Wasser wird aber durch 1 Aeq. Chlorcalciumhydrat 33,65 Wärme gebunden.

Versuche mit Salpetersäure. Die angewendete Säure hatte ein spec. Gew. = 1,325, war also $\ddot{\ddot{N}}\,\dot{H}$. Sie entwickelt noch

mit Wasser	419,5	
mit Ammoniak	404,3	im Mittel von 3 Versuchen
mit Kali	409,45	im Mittel von 2 —
mit Natron	410,05	im Mittel von 2 —
mit Kalk	451,2	im Mittel von 4 —

Vereinigt man nun die sich aus diesen Versuchsreihen ohne alle Correction ergebenden mittleren Zahlen für die bei Verbindung von 1 At. Basis mit 1 At. Säure sich entwickelnden Wärmemengen, so hat man:

	$\dot{\bar{H}}\dddot{S}$	$\dot{\bar{H}}_8\ddot{\ddot{\bar{N}}}$	$\dot{\bar{H}}_{12}\bar{H}\bar{Cl}$
$\dot{K}$ aq	601	409	361
$\dot{Na}$ aq	605	410	368
$\bar{N}\bar{H}_3$ aq	598	404	368
Ca aq	642	451	436

Die den drei obern Querreihen dieser Tafel angehörigen Zahlen differiren so wenig, dass man sie füglich als gleich ansehen kann. Für die Kalksalze sind die Zahlen alle zu hoch, weil sich diese Salze, wie für die Schwefels. besonders nachgewiesen ist, noch mit Wasser verbinden. Man könnte also sagen, alle Basen entwickeln mit derselben Säure gleichviel Wärme, wenn sie sich damit zu einem neutralen wasserfreien Salze verbinden; und andererseits: die von den verschiedenen Säuren bei Bindung einer Base entwickelten Wärmemengen stehen, unter sonst gleichen Umständen, stets in denselben Verhältnissen, man mag eine Base wählen, welche man will. Ob diese Sätze ganz allgemein gelten, ist freilich erst zu erörtern.

Aus diesen Sätzen folgt aber das Gesetz der Thermoneutralität. Wenn man nämlich die Lösungen zweier neutraler, wasserfreier, oder gleiche Wassermengen enthaltender Salze von der Art mischt, dass sie sich gegenseitig zersetzen, und zwar wieder zu zwei neutralen, wasserfreien, oder gleichviel Wasser enthaltenden Salzen, so wird keine, oder eine kaum bemerkliche Wärme entwickelt. Salpeters. Kalk = 451 und schwefels. Kali = 601 (Summe 1052) geben wasserhaltigen schwefels. Kalk = 642 und salpeters. Kali = 409 (Summe 1051). Ist ein Salz wasserhaltig, so kann der Erfolg leicht ein anderer sein. Z. B. Chlorcalcium (kryst.) = 436 und schwefels. Kali = 601 (Summe 1037) geben wasserhaltigen schwefels. Kalk = 642 und Chlorkalium = 361 (Summe 1003).

Da alle Basen mit derselben Säure gleichviel Wärme entwickeln, kann auch die Wärmeentwicklung kein Maass der Affinität sein. Die Zahlen der Tafel sind eigentlich nur die Differenzen zwischen der durch das Wasser und der durch die Säure entwickelten Wärme. Man müsste daher noch wissen, ob alle Basen mit Wasser gleichviel Wärme entwickeln. Blos theoretisch durch Betrachtung der Thermoneutralität kann diese Frage nicht gelöst werden, da offenbar die Thermoneutralität auch nicht gestört werden würde, wenn auch diese Wärmemengen ungleich wären. Man muss also den Versuch zu Rathe ziehen. Für Kalk und Wasser ist die Mittelzahl 163 gefunden worden. Der Verf. fand, dass Kalihydrat $\dot{K}\dot{\bar{H}}$, erhalten durch anhaltendes Schmelzen von Aetzkali, Ausgiessen der klaren Flüssigkeit auf

eine Metallplatte und sofortiges Verschliessen in ein trocknes Glas, mit Wasser 303 — 344 Wärme entwickele. Viel mehr natürlich wasserfreies Kali. Es ist daher anzunehmen, dass die stärkste Basis bei ihrer Verbindung mit Wasser auch die meiste Wärme entwickele.

Der Verf. glaubt, dass sich auf thermochemischem Wege manche Frage erledigen lasse. So ist z. B. das saure schwefelsaure Kali $\dot{K}\dddot{S}_2\dot{H}$ bekanntlich nach Graham zweites Schwefelsäurehydrat, dessen zweites (salinisches) Wasseratom durch schwefelsaures Kali ersetzt ist. Dies ist nach Hess falsch, da sonst bei Vermischung von $\dddot{S}\dot{H}\dot{H}$ mit $\dot{K}\dddot{S}$ nach dem Gesetze der Thermoneutralität keine Wärmeentwicklung statt finden dürfe, in der That aber eine nicht unbedeutende beobachtet wird. Auch ist die Formel $\dot{K}\dddot{S} + \dddot{S}\dot{H}$ nicht richtig. Mischt man $\dot{K}\dddot{S}$ und $\dot{H}\dddot{S}$, so entwickelt sich Wärme, die aber nicht gut gemessen werden kann, da die Masse fest wird. Indirect lässt sie sich jedoch bestimmen. Man bringt in den innern Raum des Kalorimeters $\dot{K}\dddot{S}_2$ in Pulvergestalt, zugleich ein Gefäss mit flüssigem Ammoniak, mengt dann beides und beobachtet die Wärmeentwicklung. Nach dem Versuche enthält das Gefäss ungelöstes neutrales schwefelsaures Kali und in Auflösung freies und schwefelsaures Ammoniak. Die entwickelte Wärme war 406. Dieses Resultat erklärt sich so: $\dddot{S}\dot{H}$ entwickelt bei Verbindung mit Basen 601, ist es aber schon vorher mit Wasser verdünnt, nur 407, d. h. so viel wie in diesem Versuche. $\dot{K}\dddot{S}$ entwickelt also bei Verbindung mit $\dddot{S}$ so viel Wärme, als es überhaupt mit Wasser zu entwickeln vermag, d. h. weit mehr, als bei Verbindung mit blos noch einem Wasseratom entwickelt werden würde. Alle bei Bildung von $\dot{K}\dddot{S}_2$ entwickelte Wärme besteht also aus:

$\dot{K}$ bei Verbindung mit Wasser	X
$\dddot{S}$ bei Verbindung mit Wasser	510
$\dot{K}$ u. $\dddot{S}$ (beide verdünnt) bei gegens. Verbindung	407
	x + 917
$\dot{K}\dddot{S}$ bei Verbindung mit $\dddot{S}$	510

Die Verbindung liesse sich also $\dot{K}\,x + 917\,\dddot{S} + 510\,\dddot{S}$ schreiben.

Um den Platz, welchen das Wasser in dem wasserhaltigen sauren Salze hat, genau zu bestimmen, müsste man die dadurch entwickelte Wärmemenge kennen. Sie ist aber sehr gering und daher schwer zu bestimmen. In jedem Falle ist also das wasserhaltige Salz $= \dot{K}x + 917\,\dddot{S} + 510\,\dddot{S} + y\,\dot{H}$ und vom wasserfreien keineswegs der ganzen Constitution nach verschieden. Die Formel ist demnach $= \dot{K}\dddot{S}_2 + \dot{H}$.

Der Verf. glaubt gezeigt zu haben, wie unentbehrlich die Kenntniss der entwickelten Wärmemenge für die richtige Beurtheilung einer chemischen

Verbindung sei, und wie sehr man also für dieselben eine einfache Bezeichnungsweise wünschen müsse.* (*Bullet. scientif. de Pétersb. T. VII. und VIII. p.* 81—96; auch POGG. *Ann. L. p.* 385 *ff.*)

Ueber die specifische Wärme der zusammengesetzten Körper, von REGNAULT.

Der Verf. hat in dieser zweiten Abtheilung seiner grossen Arbeit die spec. Wärme zunächst nur aus NEUMANN's Gesichtspunkte, d. h. in der Absicht betrachtet, eine gleiche Uebereinstimmung zwischen spec. Wärme und Atomgewicht, wie bei den Elementen, auch bei ihnen nachzuweisen. Vorher trägt er jedoch noch einige Versuche über die spec. Wärme des Kohlenstoffs und des Schwefels nach.

Die spec. Wärme des Kohlenstoffs war von R. in der vorigen Abhandlung nur nach einem Versuche mit gereinigter Holzkohle bestimmt worden. Er hat jetzt seine Versuche sehr vervielfältigt, aber für verschiedene Arten der Kohle sehr weit differirende Resultate erhalten. Thierkohle hat fast die doppelte spec. Wärme des Diamants, welcher das Minimum zeigt; Holzkohle (mit Säuren behandelt und calcinirt, wie die Thierkohle**) kommt der Thierkohle nahe. Verschiedene Arten Coaks (noch 3—4 p. c. Asche enthaltend), nordamerikanische Anthracitkohle, natürlicher und künstlicher Graphit (letzterer theils aus Hohöfen, theils aus Gasretorten) geben ziemlich gleiche Resultate. Somit scheint allerdings die spec. Wärme mit zunehmender Dichtigkeit abzunehmen. [Indessen scheint der Verf. doch zu wenig berücksichtigt zu haben, dass der Gehalt der verschiedenen Kohlen an Wasserstoff und Stickstoff, der kaum ganz zu beseitigen ist und stets die spec. Wärme erhöhen muss, ohne Zweifel grossen Theil an den hohen Resultaten für Thierkohle und Holzkohle hat. *D. Red.*] Die Zahlenresultate des Verf. sind folgende:

Thierkohle	0,26085
Holzkohle	0,24150
Cannelkohl-Coaks	0,20307
Coaks von *Rive de Gier* im Mittel	0200,85
Gälische Coaks im Mittel	0,20172

---

* Der Verf. sagt sogar „*la necessité urgente*" einer solchen Bezeichnungsweise sei schon vorhanden.

** Die Consistenz der letztern wurde vermehrt, indem man sie vor dem Calciniren mit Oel tränkte.

Anthracitkohle im Mittel	0,20100
Natürlicher Graphit	0,20187
Hohofengraphit	0,19702
Gasretortengraphit	0,20360
Diamant im Mittel	0,14687

Man sieht, dass man, um das Dulong'sche Gesetz hier durchzuführen, das Atomgewicht des Kohlenstoffs nach Berz. bei Annahme der höhern Zahlen verdoppeln, bei Annahme der spec. Wärme des Diamants aber verdreifachen müsste.

Den Schwefel anlangend theilt der Verf. hier vorläufig einige Versuche mit dem weichen, zähen (überschmolzenen) Schwefel mit, welcher erhalten wird, wenn man Schwefel schmilzt, auf 180 — 200° erhitzt und dann schnell abkühlt. Als man solchen, wohlgetrockneten Schwefel in den früher beschriebenen Erwärmungsapparat brachte, fand man, dass das Thermometer, einmal bis 93° gekommen, schnell stieg, und zwar über das gewöhnliche Maximum von 98° hinaus bis 110°, wo es 2—3 Minuten stehen blieb und dann auf 98° sank. Und doch war die ganze Zeit über nur mit Wasserdämpfen erhitzt worden. Der nun aus dem Apparate kommende Schwefel hatte sich sehr zusammengezogen und war hart geworden. Das ungewöhnliche Steigen des Thermometers ist also zu erklären aus einem Entweichen jenes Restes von Flüssigkeitswärme, den der überschmolzene Schwefel zurückhält, und ferner aus der grössern spec. Wärme des weichen Schwefels. Der Uebergang des überschmolzenen Schwefels in gewöhnlichen, welcher bei gewöhnlicher Temperatur sehr allmählig vor sich geht, geschieht aber bei ungefähr 100° sehr rapid.

Spec. Wärme der zusammengesetzten Körper:

Substanzen.	*a.* Mittlere spec. Wärme.	*b.* Atomgewicht.	*a b.*
I. Legirungen.			
1 At. Blei, 1 At. Zinn	0,04073	1014,9	41,34
1 At. Blei, 2 At. Zinn	0,04506	921,7	41,53
1 At. Blei, 1 At. Antimon	0,03880	1050,5	40,76
1 At. Wismuth, 1 At. Zinn	0,04000	1032,8	41,31
1 At. Wismuth, 2 At. Zinn	0,04504	933,7	42,05
1 At. Wism., 2 At. Zinn, 1 At. Antim.	0,04621	901,8	41,67
1 At. Wism., 2 Zinn, 1 Ant., 2 Zink	0,05657	735,6	41,61
1 At. Blei, 2 Zinn, 1 Wism.	0,04476	1023,9	45,83
1 At. Blei, 2 Zinn, 2 Wism.	0,06082	1085,2	66,00

Substanzen.	*a.* Mittlere spec. Wärme.	*b.* Atomgewicht.	*a b.*
1 At. Quecks., 1 At. Zinn	0,07294	1000,5	72,97
1 At. Quecks., 2 At. Zinn	0,06591	912,1	60,12
1 At. Quecks., 1 At. Blei	0,03827	1280,1	48,99
II. Oxyde. *a)* R O.			
Bleioxyd, gepulvert	0,05118	1394,5	71,34
Bleioxyd, geschmolzen	0,05089	1394,5	70,94
Quecksilberoxyd	0,05179	1365,8	70,74
Manganoxydul	0,15701	445,9	70,01
Kupferoxyd	0,14201	495,7	70,39
Nickeloxyd	0,16234	469,6	76,21
Magnesia	0,24394	258,4	63,03
Zinkoxyd	0,12480	503,2	62,77
b) $R_2 O_3$.			
Natürliches Eisenoxyd	0,16695	978,4	163,35
Colcothar, wenig geglüht	0,17569	978,4	171,90
Colcothar, stark geglüht	0,16814	978,4	164,44
Arsenige Säure	0,12786	1240,1	158,56
Chromoxyd	0,17960	1003,6	180,01
Wismuthoxyd	0,06053	2960,7	179,22
Antimonoxyd	0,09009	1912,9	172,34
Thonerde, Corund	0,19762	642,4	126,87
— Sapphir	0,21732	642,4	139,61
c) $R O_2$.			
Zinnoxyd	0,09326	935,3	87,23
Titansäure, künstliche	0,17164	503,7	86,45
Rutil	0,17032	503,7	85,79
Antimonige Säure	0,09535	1006,5	95,92
d) $R O_3$.			
Wolframsäure	0,07983	1483,2	118,38
Molybdänsäure	0,13240	898,5	118,96
Kieselsäure	0,19132	577,5	110,48
Borsäure	0,23743	436,0	103,52
e) $R_2 O_3 + R O$.			
Eisenoxydoxydul	0,16780	1417,6	237,87

Substanzen.	*a.* Mittlere spec. Wärme.	*b.* Atomgewicht.	*a b.*
III. Schwefelmetalle. *a)* R S.			
Einf. Schwefeleisen	0,13570	540,4	73,33
Schwefelnickel	0,12813	570,8	73,15
Schwefelkobalt	0,12512	570,0	71,34
Schwefelzink	0,12303	604,4	74,35
Schwefelblei	0,05086	1495,6	76,07
Schwefelquecksilber	0,05117	1467,0	75,06
Einf. Schwefelzinn	0,08365	936,5	78,34
b) $R_2 S_3$.			
Schwefelantimon	0,08403	2216,4	186,21
Schwefelwismuth	0,06002	3264,2	195,90
c) $R S_2$.			
Zweif. Schwefeleisen	0,13009	741,6	96,45
Zweif. Schwefelzinn	0,11932	1173,7	135,66
Schwefelmolybdän	0,12334	1001,0	123,46
d) R_2 S.			
Schwefelkupfer	0,12118	992,0	120,21
Schwefelsilber	0,07460	1553,0	115,86
IV. Chlormetalle. *a)* R_2 Cl_2.			
Chlornatrium	0,21401	733,5	156,97
Chlorkalium	0,17295	932,5	161,19
Quecksilberchlorür	0,05205	2974,2	154,80
Kupferchlorür	0,13827	1234,0	156,83
Chlorsilber	0,09109	1794,2	163,42
b) R Cl_2.			
Chlorbaryum	0,08957	1299,5	116,44
Chlorstrontium	0,11990	989,9	118,70
Chlorcalcium	0,16420	698,6	114,72
Chlormagnesium	0,19460	601,0	118,54
Chlorblei	0,06641	1737,1	115,35
Quecksilberchlorid	0,06889	1708,4	117,68
Zinkchlorür	0,13618	845,8	115,21
Zinnchlorür	0,10161	1177,9	119,59
Manganchlorür	0,14255	788,5	112,51

Substanzen.	a. Mittlere spec. Wärme.	b. Atomgewicht.	a b.
c) Flüchtige Chloride $R\,Cl_4$ u. $R_2\,Cl_6$.			
Zinnchlorid	0,14759	1620,5	239,18
Titanchlorid	0,19145	1188,9	227,63
Arsenchlorid	0,17604	2267,8	399,26
Phosphorchlorid	0,20922	1720,1	359,86
V. Brommetalle.			
Bromkalium	0,11322	1468,2	166,21
Bromsilber	0,07391	2330,0	173,31
Bromnatrium	0,13842	1269,2	175,65
Bromblei	0,05326	2272,8	121,00
VI. Jodmetalle.			
Jodkalium	0,08191	2068,2	169,38
Jodnatrium	0,08684	1869,2	162,30
Quecksilberjodür	0,03949	4109,3	162,34
Jodsilber	0,06159	2929,9	180,45
Kupferjodür	0,06869	2369,7	162,81
Jodblei	0,04267	2872,8	122,54
Quecksilberjodid	0,04197	2844,1	119,36
VII. Fluormetalle.			
Fluorcalcium	0,21492	489,8	105,31
VIII. Sauerstoffsalze. a) Hydrate.			
Salpetersaures Kali	0,23875	1266,9	302,49
Salpetersaures Natron	0,27821	1067,9	297,13
Salpetersaures Silber	0,14352	2128,6	305,55
Salpetersaurer Baryt	0,15228	1633,9	248,83
b) Chlorate.			
Chlorsaures Kali	0,20956	1532,4	321,04
c) Phosphate.			
Pyrophosphorsaures Kali	0,19102	2072,1	395,79
— Natron	0,22833	1674,1	382,22
— Bleioxyd	0,08208	3681,3	302,14
Metaphosphorsaurer Kalk	0,19923	1248,3	248,64
Phosphorsaures Bleioxyd	0,07982	4985,8	397,96

Substanzen.	a. Mittlere spec. Wärme.	b. Atomgewicht.	a b.
d) Arseniate.			
Arsensaures Kali	0,15631		
Arsensaures Bleioxyd	0,07280	5623,5	409,37
e) Sulphate.			
Schwefelsaures Kali	0,19010	1091,1	207,40
— Natron	0,23115	892,1	206,21
— Baryt	0,11285	1458,1	164,54
— Strontian	0,14279	1148,5	164,01
— Bleioxyd	0,08723	1895,7	165,39
— Kalk	0,19656	857,2	168,49
— Magnesia	0,22159	759,5	168,30
f) Chromate.			
Chromsaures Kali	0,18505	1241,7	229,83
Saures chromsaures Kali	0,18937	1893,5	358,67
g) Borate.			
Saures borsaures Kali	0,21975	1461,9	321,27
— — Natron	0,23823	1262,9	300,88
— — Bleioxyd	0,11409	2266,5	258,60
Neutrales borsaures Kali	0,20478	1025,9	219,52
— — Natron	0,25709	826,9	212,60
— — Bleioxyd	0,09046	1830,5	165,54
h) Wolframiate.			
Wolfram	0,09780		
i) Silicate.			
Zirkon	0,14555		
k) Carbonate.			
Neutrales kohlensaures Kali	0,21623	865,0	187,04
— — Natron	0,27275	666,0	181,65
Kalkspath	0,20858	631,0	131,61
Arragonit	0,20850	631,0	131,56
Weisser Marmor	0,21585	631,0	136,20
Grauer Marmor	0,20989	631,0	132,45
Kreide	0,21485	631,0	132,57
Kohlensaurer Baryt	0,11038	1231,9	135,99
Kohlensaurer Strontian	0,14483	922,3	133,58
Kohlensaures Eisenoxydul	0,19345	714,2	138,16
Kohlens. Bleioxyd (wasserhaltig)	0,08596	1669,5	143,55
Dolomit (unrein)	0,21743	582,2	126,59

Aus den hier mitgetheilten Zahlen ergiebt sich nun Folgendes: Unter den Legirungen zeigen die, welche bei 100° noch nicht schmelzen, einen constanten Werth von *a b*; ihre spec. Wärme ist also das Mittel zwischen der der zusammensetzenden Metalle, da dieser Werth 40,7 bis 42,0 ist. — Dagegen zeigen die bei 100° oder noch eher schmelzenden Metallgemische gar keine Uebereinstimmung. Die grossen Zahlen derselben rühren davon her, dass sie bei der Temperatur, wo man ihre spec. Wärme bestimmt, schon weich oder halb geschmolzen sind, daher nicht allein sich auf dem Maximum ihrer spec. Wärme befinden, sondern auch bereits fast die ganze latente Flüssigkeitswärme enthalten.

Die Oxyde R O zeigen grösstentheils sehr übereinstimmende Resultate; Nickeloxyd giebt etwas zu hohe Resultate, wegen der Wärmeentwicklung, welche eintritt, wenn sich die poröse Masse voll Wasser saugt. — Zinkoxyd und Magnesia, unter einander isomorph, geben unter sich gleiche, aber von den andern abweichende Resultate.

Auch für die Oxyde $R_2 O_3$ scheint sich das Gesetz zu bestätigen, dass die spec. Wärme im umgekehrten Verhältnisse des Atomgewichts steht. Nur die Thonerde macht eine merkwürdige Ausnahme. Unter den Oxyden $R O_2$ stimmen Zinnoxyd und Titansäure sehr gut überein. Die antimonige Säure weicht ab, sie ist aber hinsichtlich ihrer Constitution überhaupt noch zweifelhaft.

Auch für die Säuren $R O_3$ scheint sich das allgemeine Gesetz zu bestätigen, so dass der Verf. nicht ansteht im Allgemeinen auszusprechen:

Für Oxyde von gleicher Zusammensetzung steht die spec. Wärme im umgekehrten Verhältnisse des Atomgewichts.

Die statt findenden Ausnahmen gehen entweder nicht über die Grenzen der hier möglichen Beobachtungsfehler hinaus, oder sie sind dadurch zu erklären, dass sich die spec. Wärme mit der Aggregation verändert (siehe Colcothar). Diejenigen Oxyde nun, welche im geglühten Zustande in Säuren unlöslich, also ganz anders aggregirt sind, wie Magnesia, Zinkoxyd, Alaunerde, haben auch die abweichendsten Resultate gegeben. Von dieser Veränderung der spec. Wärme mit der Aggregation hängt jedenfalls auch das bekannte Erglühen ab, welches manche Oxyde zeigen, wenn man sie auf einen bestimmten Grad erhitzt. Es scheint, als ob man dies unmittelbar entscheiden könne, wenn man eins der betreffenden Oxyde vor und nach dem Erglühen untersuchte; im letztern Zustande, wo es auch allemal unlöslich geworden ist, müsste die spec. Wärme bedeutend geringer sein. Der Versuch ist jedoch kaum ausführbar. Alle solche Oxyde lassen sich nur als Hydrate darstellen, und sie geben ihr letztes Wasser erst unmittelbar vor dem Erglühen ab. Dazu kommt die Schwierigkeit der Reindarstellung und

die meist unbequeme Form der Oxyde für solche Versuche. Der Verf. hat daher noch keine entscheidenden Resultate erlangen können. Man wird später sehen, dass die erwähnten Oxyde in ihren Salzen keine Abweichung vor den andern zeigen.

Was die Schwefelmetalle anlangt, so bestätigen sie ebenfalls im Allgemeinen das für die Oxyde aufgestellte Gesetz. Die spec. Wärme für Schwefelkobalt ist zu gering, da die Substanz metall. Kobalt einschloss.

Chlormetalle. Wir finden hier die auch durch die spec. Wärme des Metalls und des Schwefelmetalls bestätigte Halbirung des Atomgewichts für Silber abermals bestätigt. Es zeigt sich aber auch, dass die Resultate vorzüglich gut übereinstimmen, wenn man Kalium und Natrium in dieselbe Klasse setzt. Die Chlorüre R_2 Cl_2 sind dann vollkommen im Einklang und bestätigen das gegebene Gesetz. Uebrigens wird jene Halbirung des Atomgewichts für Kalium und Natrium auch durch die Salze gerechtfertigt. — Die übrigen Chlorverbindungen bestätigen ganz das allgemeine Gesetz. — Das oben Gesagte erlangt durch die Brommetalle und Jodmetalle nur noch grössere Wahrscheinlichkeit.

Von Salzen wurden zu wenige untersucht, um sehr allgemeine Folgerungen abzuleiten. Aus den Versuchen über salpetersaure, borsaure und kohlensaure Salze ergiebt sich eine Bestätigung der obigen Annahme über Kalium und Natrium. Auffallend ist es, dass der kohlensaure Kalk in seinen beiden Formen Kalkspath und Arragonit ganz dieselbe spec Wärme zeigt. — Es scheint, dass man ganz allgemein den Satz aufstellen kann:

In Verbindungen, welche dasselbe negative Element enthalten und von gleicher Constitution sind, steht die spec. Wärme im umgekehrten Verhältnisse des Atomgewichts.

Man kann nun aber auch Körper von ähnlicher Constitution vergleichen, die aber verschiedene negative Elemente enthalten. Man findet dann, dass der mittlere Werth von $a\,b$ für Oxyde R O und Sulphüre R S nahe derselbe ist, auch für Oxyde R_2 O_3 und Sulphüre R_2 S_3 geht die Differenz nicht über ein Viertel hinaus. Die Zahl für die Sulphüre ist stets grösser, wie die für die Oxyde.

Analoge Chlorüre, Bromüre, Jodüre geben sehr ähnliche Werthe für $a\,b$, besonders wenn das Metall dasselbe bleibt. Dabei ist nicht zu vergessen, dass mit der Grösse des Atomgewichts auch die Grösse $a\,b$ im Allgemeinen zunimmt.

Salpetersaures und chlorsaures Kali geben für $a\,b$ nahe dieselben Salze, eben so salpetersaurer Baryt und metaphosphorsaurer Kalk; weniger genau ist die Uebereinstimmung zwischen schwefelsaurem und chromsaurem Kali;

gut zwischen den neutralen borsauren und schwefelsauren Salzen. Man kann daher das obige Gesetz noch weiter ausdehnen und sagen:

In allen ähnlich constituirten und atomistisch gleich zusammengesetzten Verbindungen steht die spec. Wärme im umgekehrten Verhältnisse des Atomgewichts.

Man erinnere sich nun wohl der Gründe, welche Regnault in seiner frühern Abhandlung entwickelte, und welche eine völlige Uebereinstimmung der Versuche mit der Theorie unmöglich machen. Die oben erwähnten Phänomene der Ueberschmelzung, der eigenthümliche Dimorphismus mancher Oxyde (oder ihr Bestehen in zwei isomeren Modificationen) u. s. w. gehört ebenfalls hierher. Die Veränderung der Krystallwinkel durch Erwärmung ist bekannt, daher auch nur bei einer bestimmten Temperatur der vollständigste Isomorphismus zweier Verbindungen vorhanden ist. Man sollte nun die specifische Wärme zu vergleichender Verbindungen nicht bei derselben Temperatur, sondern resp. bei solchen Temperaturen untersuchen, wo sich die Verbindungen am ähnlichsten und am vollständigsten isomorph sind. *(Comptes rendus* 1841. *prem. sem. No.* 2. *p.* 56 — 83.)

Untersuchungen über die specifische Wärme, von de la Rive und Marcet.

Das Erscheinen der Regnault'schen Untersuchungen bewog die Verf., folgende, schon 1835 zu Genf gelesene, Abhandlung zu veröffentlichen, obgleich sie ihre Arbeit eigentlich noch nicht beendigt haben.

Die Verf. hatten zunächst die Absicht, die spec. Wärme der einfachen und zusammengesetzten Gase im Besondern zu prüfen. Sie fanden aber bald, dass auch für feste und flüssige Körper eigentlich nur die Angaben von Dulong und Petit zuverlässig seien, während Avogrado's Bestimmungen auf zu wenigen und zu unsichern Beobachtungen beruhen. Sie unternahmen daher auch in Bezug auf feste und flüssige Körper eine Ergänzung der Arbeit von Dulong und Petit. Die vorliegende Abhandlung enthält nur noch wenige Resultate. Indessen hat sich daraus doch zuvörderst eine Bestätigung des Dulong'schen Gesetzes ergeben, indem die neu bestimmte spec. Wärme für Selen, Cadmium, Molybdän und Wolfram (letztere durch Wasserstoff reducirt) ganz damit übereinstimmte, eine wiederholte Bestimmung für Cobalt aber, indem sie eine weit geringere Zahl lieferte, als die von Dulong mit einem offenbar noch kohlehaltigen Metalle gefundene, die Anomalie in Beziehung auf dieses Metall beseitigte. — Die Kohle (calcinirte Zuckerkohle) gab den Verf. 0,165, eine Zahl, welche eine Verdreifachung

des Atomgewichts erfordert, wenn man sie mit dem DULONG'schen Gesetze in Einklang bringen will. Man vergleiche die von REGNAULT darüber erhaltenen Resultate. — Auch einige Verbindungen wurden untersucht, aber noch in zu geringer Zahl, um Etwas folgern zu können. Die spec. Wärme der Schwefelmetalle war stets grösser, als die mittlere spec. Wärme der Bestandtheile. Die weisse und die glasartige arsenige Säure zeigten eine deutliche Verschiedenheit der spec. Wärme, nämlich erstere 0,1309, letztere 0,1320. — Für die Gase fand man bestätigt, dass sie bei gleichem Volumen gleiche spec. Wärme enthalten. Unter den zusammengesetzten Gasen weichen jedoch einige davon ab. — Die Verf. bedienten sich im Allgemeinen der von DULONG und PETIT befolgten Abkühlungsmethode mit einigen Abänderungen.

A. Spec. Wärme der Gase. Das für diese Untersuchungen angewendete Verfahren war folgendes:

In einem 37 Millim. hohen, 33 Millim. weiten Cylinder von sehr dünnem Kupferblech ist ein kleines, ebenfalls kupfernes, Spiralrohr so angebracht, dass beide Enden desselben einige Millim. weit durch den obern Boden des Cylinders hindurch ragen. Der Apparat wiegt leer 28,637 Gr., voll Wasser 55,730; er fasst also 27,093 Gr. oder ungefähr 27 Cub. Cent. Wasser. Das mit Wasser oder einer andern Flüssigkeit gefüllte cylindrische Gefäss wird in eine grosse (22 Cent. weite), innerlich geschwärzte kupferne Hohlkugel gebracht, welche man luftleer macht. Die Kugel eines Thermometers taucht in die Flüssigkeit im Cylinder, und die Röhre desselben ragt bis durch die Kugel hindurch, deren oberer Theil durch einen flachen, leicht abzunehmenden Deckel gebildet wird. Dieser Deckel trägt mittels des Thermometers und zweier mit den Enden des Spiralrohrs communicirenden Glasröhren den innern Apparat. Alle Theile müssen luftdicht schliessend gearbeitet sein. — Bei dem Versuche füllt man den Cylinder mit Terpentinöl (wegen der geringen spec. Wärme desselben), erhitzt ihn, bringt ihn in die Hohlkugel, macht diese luftleer und taucht das Ganze in Wasser von der Temperatur der umgebenden Luft. So wurde die Abkühlungszeit beobachtet. — Nun wiederholte man den Versuch, liess aber während des Abkühlens durch das Schlangenrohr ein genau gemessenes Quantum Luft von gewöhnlicher Temperatur streichen. Die Abkühlungszeit war natürlich beträchtlich geringer. Bei einem dritten Versuche wurde nun der Luft ein anderes Gas substituirt, dessen specifische Wärme man prüfen wollte. Der Ausfluss aus den Gasometern wurde so regulirt, dass in gleichen Zeiten möglichst gleiche Mengen Gas durchströmten; diese Gase gingen vorher durch eine lange Chlorcalciumröhre. Alle Versuche wurden in einem geräumigen Saale angestellt, dessen Temperatur wenig variirte. Das Wasser, die Gase und alle Apparate

wurden den Abend vorher in den Saal gebracht. Von allen vorhandenen Dingen wich daher nur das Terpentinöl, dessen Abkühlung man beobachtete, rücksichtlich der Temperatur ab. Auf diese Art wurden die ergiebigen Fehlerquellen vermieden, welche daraus entspringen, dass man die Gase selbst erwärmt, die doch nicht unmittelbar in den Apparat treten könnten. — Aus dem Verhältnisse zwischen den Abkühlungszeiten bei Anwendung von Luft und von andern Gasen wurde nun die spec. Wärme der letztern, relativ zu Luft, berechnet.

Dulong bemerkt den Verf. in einem Briefe vom 12. April 1832, dass er im Begriffe gewesen sei, die spec. Wärme mehrerer Gase nach einer ganz ähnlichen Methode zu bestimmen; dass ihn aber die Derangirung seiner Verhältnisse durch die Julirevolution an der Ausführung verhindert habe. Er bemerkt, dass es durchaus nöthig sei, das äussere Gefäss stets in gleichem Grade luftleer zu machen, da die abkühlende Kraft der verdünnten Luft doch immer noch ein zu berücksichtigender Bruchtheil vom Emissionsvermögen einer Metallfläche sei. Es sei gut, in dem Cylinder eine Art Rührwerkzeug anzubringen, damit stets alle Theile der Flüssigkeit gleiche Temperatur haben und die Stellung des Thermometers ohne Einfluss ist. Die Gase müssen oben ein- und unten austreten, und zwar, damit der Durchgang ganz regelmässig sei, nur unter gewöhnlichem, atmosphärischem Drucke. Wasser sei besser als Terpentinöl, weil es nicht zäh sei; die anfängliche Temperatur desselben solle man lieber geringer nehmen und empfindliche Thermometer anwenden. Dulong giebt dann den Verf. den ungefähren Gang der Rechnung an, die er habe anwenden wollen. Er nimmt dabei an, dass bei Temperaturdifferenzen von nicht über 10° die Abkühlung dem Neuton'schen Gesetze folge. Ist T der Temperaturüberschuss des Calorimeters über die Hülle, entsprechend der seit dem Anfange der Abkühlung verflossenen Zeit t; a sei dieser Ueberschuss, wenn $t = o$, T' dagegen heisse er nach einer Zeit ϑ'. Das Fortschreiten der Abkühlung kann ausgedrückt werden durch $T = a\ m^{t}$; die Constante m ist für jeden Fall zu bestimmen. Der allgemeine Ausdruck für die Abkühlungs-Geschwindigkeit durch blosse Strahlung ist demnach $v' = \frac{d\ T}{d\ t} = -\ T\, L\,.\,m.$ Will man sie für die Temperatur a wissen, so ist statt T zu substituiren a. Die Constante $L\,.\,m$ bestimmt man, indem man setzt:

$$T' = a\ m^{\vartheta'},\ L\,.\,T' = L\,.\,a + \vartheta'\ L\,.\,m$$

woraus

$$L\,.\,m = \frac{L\,.\,a - L\,.\,T'}{\vartheta'} = L\,.\,\frac{a}{\frac{T'}{\vartheta'}}$$

und

$$v' = \frac{a\,L\,.\,\frac{a}{T'}}{\vartheta'}.$$

L. ist stets ein hyperbolischer Logarithmus. In dem Falle, wenn Gas durchströmt, ist die ganze Erkaltungszeit

$$v'' = \frac{a\,L\,.\,\frac{a}{T''}}{\vartheta}.$$

wenn T'' die nach der Zeit ϑ'' beobachtete Temperatur ist. Die dem Gase allein zuzuschreibende Abkühlungsgeschwindigkeit ist also $v = v'' - v'$. — Ist v auf atmosphärische Luft bezogen, V auf ein anderes Gas, c und C die corresp. specif. Wärme, und w und W die durchgegangenen Volumina, so hat man

$$\frac{C}{c} = \frac{V w}{v W}.$$

Nicht schwieriger ist es, die spec. Wärme auf ein gleiches Gewicht Wasser zu beziehen.

Die Verf. nennen nun die verflossene Zeit bei blosser Strahlung ϑ', bei Luftdurchgang ϑ'', bei Durchgang des zu prüfenden Gases ϑ'''; die entsprechenden Abkühlungsgeschwindigkeiten v', v'' und v'''; w das während ϑ'' durchgegangene Luftvolumen, W und W aber die den Zeiten ϑ''' und ϑ'' entsprechenden Volumina des zu prüfenden Gases. Es ist nun, da der Gasstrom ganz gleichförmig ist, $W = W' \frac{\vartheta''}{\vartheta'''}$.

Ferner $v' = \frac{a\,L\,.\,\frac{a}{T'}}{\vartheta}$; $v'' = \frac{a\,L\,.\,\frac{a}{T'}}{\vartheta'}$; $v''' = \frac{a\,L\,.\,\frac{a}{T'}}{\vartheta'''}$.

T' ist die stets constante Zahl von Temperaturgraden, um welche die Flüss. während der Zeiten ϑ', ϑ'' und ϑ''' erkaltet ist, in letzteren Fällen während des Durchgangs eines Volumens W von Luft oder eines Vol. W' von Gas. — Ist nun v die dem Luftvolumen w während der Zeit ϑ''' allein zuzuschreibende Abkühlungsgeschwindigkeit, und V dieselbe für das Gasvolumen W' während der Zeit ϑ''', so hat man

$$v = v'' - v' = \frac{a\,L\,.\,\frac{a}{T'}}{\vartheta''} - \frac{a\,L\,.\,\frac{a}{T'}}{\vartheta'}$$

und

$$V = v''' - v' = \frac{a\,L\,.\,\frac{a}{T'}}{\vartheta'''} - \frac{a\,L\,.\,\frac{a}{T'}}{\vartheta'}$$

Die Formel $\frac{C}{c} = \left(\frac{\vartheta' - \vartheta'''}{\vartheta' - \vartheta''}\right) \frac{w}{W'}$ giebt daher unmittelbar die spec. Wärme des untersuchten Gases in Beziehung auf atmosphär. Luft als Einheit. Die grosse Einfachheit wird hier dadurch erzeugt, dass die Anzahl der Grade, um welche die Flüssigkeit kälter wird, in allen Versuchen dieselbe bleibt, der gemeinschaftliche Factor $L \cdot \frac{a}{T'}$ demnach wegfallen kann und nur die Zeiten und Volumina bleiben.

Nach dieser Methode fanden die Verf. die spec. Wärme des ölbildenden Gases = 1,5309 (Dulong 1,531, de la Roche und Berard 1,553); die der Kohlensäure = 1,222 (Dulong 1,175, de la Roche und Berard 1,258). Da indessen eine kleine Menge Kohlensäure von dem Wasser der Gasometer absorbirt wurde, ist die Zahl 1,222 etwas zu hoch.

Für Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff wurde genau dieselbe spec. Wärme gefunden, wie für atmosphär. Luft.

(Schluss folgt im nächsten Stück.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld

Pharmaceutisches Central Blatt.



27. Februar 1841. №. 9.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Untersuchungen über die specifische Wärme, von de la Rive und Marcet (Schluss). — Untersuchungen über den Moder, von Hermann. — Untersuchung eines aus Nelkentinctur freiwillig abgesetzten Caryophyllins, von Mylius. — Capaun über Darstellung des Goldpurpurs.

Kl. Mitth. Verfälschter Moschus. — Englische Bleiglätte.

Untersuchungen über die specifische Wärme, von de la Rive und Marcet.

(Schluss.)

B. Specifische Wärme einiger fester Körper. Der zu diesen Versuchen angewendete Apparat ist mit geringen Veränderungen der von Dulong und Petit benutzte. Als Gefäss bediente man sich einer 3 Grm. wiegenden, 12 Millim. im Durchmesser haltenden goldenen Hohlkugel. Das äussere Gefäss war von Kupfer, 123 Millim. weit, innen geschwärzt. Die Röhre des Thermometers, dessen Kugel in dem innern Behälter stand, ging mittels einer Stopfbüchse durch die Hülle hindurch. Nachdem die Goldkugel gefüllt, auf 20—25° erwärmt und in das grosse Gefäss hineingebracht war, machte man letzteres luftleer und stellte es in ein mit schmelzendem Eise erfülltes Gefäss. — Die zu prüfenden Körper waren auf das feinste pulverisirt, und zwar wo möglich nicht mechanisch, sondern chemisch; bei Metallen z. B. durch Reduction mittels Wasserstoffgas. — In der Regel wurde die Abkühlungszeit zwischen 15° und 5° C. beobachtet. — Die wegen der Goldkugel und des Thermometers nöthigen Correctionen wurden bald direct aus den bekannten specifischen Wärmen des Goldes, Glases und Quecksilbers abgeleitet, theils indirect durch Bestimmung der spec. Wärme bereits bekannter Körper, z. B. Kupfer. Ist c die spec. Wärme der Substanz, p ihr Gewicht, c' die spec. Wärme des Kupfers (= 0,095), p' sein Gewicht; $M\ C$ das Produkt der Masse durch die spec. Wärme der fremden Körper, (Gold, Glas, Quecksilber); t die Dauer der Abkühlung in Secunden, wenn

die Goldkugel voll der zu prüfenden Substanz ist, t' wenn sie voll Kupfer ist; so haben wir: $\frac{MC + pc}{MC + p'c'} = \frac{t}{t'}$; also $MC = \frac{p'c't - pct'}{t' - t}$

und $c = \frac{(MC + p'c')\frac{t}{t'} - MC}{p}$.

Die nach dieser Methode bestimmten Zahlen sind:

Kupfer	0,095
Zinn	0,0514
Cobalt	0,1172
Selen	0,0834
Cadmium	0,0576
Molybdän, rein	0,0659
Wolfram, rein	0,035
Kohle (Zuckerkohle)	0,165
Schwefeleisen (welches?)	0,1396
Schwefelmolybdän	0,1097
Schwefelquecksilber	0,9597
Weisse arsenige Säure	0,1309
Gasartige arsenige Säure	0,1320

C. Specifische Wärme mehrerer Flüssigkeiten. Diese wurde ganz wie vorhin bestimmt, nur nahm man statt der Goldkugel einen 4,775 Grm. wiegenden Platincylinder, welcher bei 10° 4,327 Grm. dest. Wasser fasste. Ist 0,0314 die spec. Wärme des Platins und bezieht man die spec. Wärme auf Wasser, so ist nun (s. die letzte Formel)

$$c = \frac{4,477 \cdot \frac{t}{t'} - 0,150}{p}$$

Die bestimmten Grössen sind folgende:

Wasser	1,000
Alkohol	0,632
Aether	0,550
Steinöl	0,493
Olivenöl	0,504
Terpentinöl	0,488
Flüss. Kohlenw.	0,475
Schwefelsäure	0,349
Schwefelkohlenstoff	0,329
Brom	0,135
Quecksilber	0,0318

Zusatz. Regnault hat bekanntlich der Abkühlungsmethode vorgeworfen, dass beim Auspumpen der Hülle dieselbe innerlich mit Feuchtigkeit beschlage u. s. w. — Die Verf. bemerken, dass sie diesen Uebelstand völlig dadurch vermeiden, dass sie die Hülle nach jedem Versuche aus dem Eise nehmen und nicht eher wieder leer pumpen, als bis sie die Temperatur der umgebenden Luft angenommen hat.

Als eine weit bedeutendere Fehlerquelle bezeichnen die Verf. selbst die verschiedene Wärmeleitungsfähigkeit der Substanzen, ja selbst einer und derselben Substanz bei verschiedener Aggregation. Dieser Einfluss macht sich besonders geltend bei der durch Avogrado, Regnault und die Verf. selbst so sehr abweichend bestimmten spec. Wärme der Kohle. — In einem späteren Versuche mit Diamantpulver fanden die Verf. die spec. Wärme desselben = 0,1192. *(Ann. de Ch. et de Phys. LXXV.* 1840. *Oct. p.* 113—144.)

Untersuchungen über den Moder, von Hermann.

Unter Moder versteht der Verf. den Inbegriff aller humusartigen Substanzen. Die Arbeit von Mulder war ihm jedenfalls noch nicht bekannt. Seine Resultate kommen mit den Mulder'schen darin überein, dass sie die Existenz sehr verschiedener Arten von Humussubstanzen beweisen.

Der Verf. giebt folgende Uebersicht der von ihm unterschiedenen Substanzen, von denen er jetzt nur die erste Hälfte speciell abhandelt; die Beschreibung der andern soll bald nachfolgen:

I. In Alkalien lösliche, durch Mineralsäuren fällbare Substanzen.

A. In essigsaurem Natron unlösliche Substanzen oder Humussäuren:

1) Anitrohumussäure $= C_{30}\ H_{30}\ O_{15}$
2) Zuckerhumussäure $= C_{30}\ H_{30}\ O_{12}\ N_3$
3) Holzhumussäure $= C_{70}\ H_{70}\ O_{28}\ N_7$
4) Metaholzhumussäure $= C_{50}\ H_{50}\ O_{20}\ N_5$

B. In essigsaurem Natron lösliche Substanzen oder Quellsatzsäuren:

5) Torfsäure;
6) Ackersäuren:
   a) tulasche Ackersäure;
   b) sibirische Ackersäure;
7) Porla-Quellsatzsäure.

II. In Wasser, auch ohne Beihülfe von Alkalien, leicht lösliche Substanzen.

8) Humusextract;

9) Quellsäuren:

a) Holzquellsäure;

b) Torfquellsäure;

c) Ackerquellsäure;

d) Porlaquellsäure.

III. Weder in Alkalien, noch in Säuren lösliche Substanzen.

10) Anitrohumin;

11) Nitrohumin;

I. In Alkalien lösliche, durch Mineralsäuren fällbare Substanzen.

A. Humussäuren nennt der Verf. in Wasser schwer lösliche, in kohlensaurem und ätzendem Alkali leicht lösliche, in essigsaurem Natron unlösliche, aus ihren Lösungen in Alkali durch Mineralsäuren fällbare, amorphe, schwach saure Substanzen von brauner Farbe. Ihre elementäre Constitution entspricht folgenden Gesetzen: In den Humussäuren ist die Anzahl der Atome des Kohlenstoffes gleich der Anzahl der Atome des Wasserstoffes. Enthalten die Humussäuren keinen Stickstoff, so ist die Anzahl ihrer Sauerstoffatome gleich der Hälfte ihrer Wasserstoffatome. Enthalten sie dagegen Stickstoff, so ist die Summe der Atome des Sauerstoffes und des Stickstoffes gleich der Hälfte der Atome des Wasserstoffes.

1) u. 2) Anitrohumussäure und Zuckerhumussäure, nämlich die von Boullay und Malaguti analysirten und $= C_{30}\ H_{30}\ O_{15}$ gefundenen Körper. Torf enthält auch Quellsatzsäure, und die im faulen Holze und der Dammerde enthaltenen Verbindungen sind von der Zuckerhumussäure verschieden. Danach sind die Angaben von Sprengel und Boullay zu beurtheilen.

Nur die bei Ausschluss von Luft entstandene Zuckerhumussäure hat übrigens die obige Formel. Schon Malaguti giebt an, dass an der Luft Sauerstoff absorbirt werde, er übersah aber, dass dabei nicht allein Sauerstoffgas, sondern auch Stickgas aus der atmosphärischen Luft absorbirt wird, und dass die dabei erzeugte Humussäure Stickstoff enthält. Humussäure, die der Verf. aus Zucker durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Zutritt von atmosphärischer Luft erzeugt hatte, gab nämlich, mit Kupferoxyd auf bekannte Weise verbrannt, ein Gasgemisch, welches nach vielen übereinstimmenden Proben in 300 Raumtheilen bestand aus:

285 Raumtheilen Kohlensäure und
15 — Stickgas.

Nehmen wir im Uebrigen die in MALAGUTI's, sonst alles Vertrauen verdienender Arbeit festgestellten Data unverändert an, so erhalten wir für diese Art von Humussäure folgende Zusammensetzung:

	Auf 100 Th.	berechnet.			Von MALAGUTI u. dem Verf. gefunden.
C	57,48	30 =	2292,0 =	58,10	57,48
H	4,76	30 =	187,2 =	4,74	4,76
O	30,78	12 =	1200,0 =	30,42	30,78
N	6,98	3 =	265,5 =	6,74	6,98
	100,00		3944,7	100,00	100,00

Nach MALAGUTI beträgt die Sättigungscapacität der Zuckerhumussäure 2,510. Sie ist daher $\frac{1}{12}$ des Sauerstoffes der Säure.

Auf den Umstand, dass bei der Bildung von Humussäure, und zwar nicht allein bei der Zuckerhumussäure, sondern bei allen Arten von Humussäuren, die sich unter Einwirkung von atmosphärischer Luft erzeugen, Stickgas absorbirt werde, macht der Verf. noch ganz besonders aufmerksam.*

3) Holzhumussäure. Jeder weiss, dass das Holz, ehe es ganz zu Moder zerfällt, zuerst in eine hellbraune zerreibliche, aber noch die Structur des Holzes besitzende Masse übergeht, die man gewöhnlich faules Holz nennt. Das untersuchte Holz bestand aus 61 p. c. einer eigenthümlichen Substanz (Nitrolin), aus 20 p. c. Holzhumussäure, aus 17 p. c. Humusextract und aus 2 p. c. Ammoniak, ohne alle Quellsäure oder Quellsatzsäure. Kocht man solches faules Holz mit einer Lauge von kohlensaurem Kali aus, so bleibt das Nitrolin ungelöst, dagegen lösen sich die Holzhumussäure und das Humusextract auf, während das Ammoniak entweicht. Wenn man jetzt zu der filtrirten Lösung Salzsäure setzt, so bekommt man einen voluminösen Niederschlag von Holzhumussäure, während das Humusextract in der Lösung bleibt.

Im frisch gefällten Zustande bildet die Humussäure eine aufgequollene hellockerbraune Masse. Auf dem Filter wird sie compacter und bildet im abgetropften Zustande eine schlüpfrig anzufühlende Masse, die sich leicht vom Papiere ablöst. Beim Eintrocknen an der Luft bei mittlerer Temperatur bekommt die Holzhumussäure Risse, dabei färbt sie sich dunkler, und zwar umbrabraun, und schrumpft endlich zu einer brüchigen achatähnlichen Masse mit glatten glänzenden Bruchflächen zusammen.

Wenn man die Holzhumussäure dagegen mit kochendem Wasser übergiesst oder in der Wärme trocknet, so verändert sie ihr Ansehen fast augenblicklich, und man erhält anstatt einer achatähnlichen umbrabraunen Masse

* MULDER fand bekanntlich den Stickstoff auch, berechnet ihn aber als Ammoniak. Letzterer Ansicht scheint auch LIEBIG zu sein.

einen pulverigen Körper von der Farbe des Korkholzes, welcher eine andere Modification von Humussäure ist.

Die trockne Holzhumussäure ist vollkommen geschmacklos; das Hydrat hat dagegen einen schwachen zusammenziehenden, kaum sauren Geschmack und röthet die Lackmustinctur kaum merklich.

Die Holzhumussäure ist in reinem Wasser etwas löslich, weshalb sie dasselbe gelblich färbt. In Wasser, welches Mineralsäuren enthält, ist sie dagegen ganz unlöslich, und kann deshalb durch diese Säuren vollständig ausgefällt werden.

Die Holzhumussäure treibt die Kohlensäure aus kohlensaurem Kali und Natron vollständig aus. Dagegen zersetzt sie nicht die essigs. Salze, sondern wird im Gegentheil aus ihren Lösungen in Alkalien durch Essigsäure, wiewohl nicht ganz vollständig, gefällt. Gegen Alkalien, alkalische Erden und Metalloxyde verhält sich die Holzhumussäure wie die Zuckerhumuss. und die Quellsatzsäuren.

Von Salpetersäure wird die Holzhumussäure unter Entwickelung von Kohlensäure rasch zerlegt, und giebt zwei Substanzen, die noch näher zu untersuchen sind, nämlich ein gelbes Pulver (Mulder's Nitrohuminsäure?) und eine lösliche Säure, die ein Gemenge von Humusextract und der Hess-schen Zuckersäure zu sein scheint.

Löst man Holzhumussäure in überschüssiger Aetzkalilauge auf, so bekommt man eine Flüssigkeit, die so rasch Sauerstoffgas absorbirt, dass man sie als ein eudiometrisches Mittel brauchen könnte. Die Holzhumussäure zerfällt dabei in eine Art von Quellsäure (Holzquellsäure), in Ammoniak, Wasser, Kohlensäure, und noch eine dritte Säure, deren Natur noch auszumitteln ist.

In eine Lösung von kohlensaurem Kali wurde Hydrat von Holzhumussäure so lange eingetragen, als sich dasselbe noch auflöste, und zuletzt die Lösung noch mit einem Ueberschusse von Holzhumussäure gekocht und filtrirt. Die klare Lösung von holzhumussaurem Kali wurde in eine Lösung von überschüssigem schwefelsauren Kupferoxyd gegossen, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgelaugt und getrocknet.

Dieser Niederschlag von holzhumussaurem Kupferoxyd wurde durch Verbrennen der Holzhumussäure und durch Wägen des übriggebliebenen Kupferoxyds analysirt. Man erhielt 5,1 p. c. Kupferoxyd; Atomgewicht 9214,3. Zuckerhumussaures Kupferoxyd enthielt 10,8 p. c. Kupferoxyd.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

C	58,33	70	=	5350,70	58,10
H	5,22	70	=	438,90	4,74
O	29,98	28	=	2800,00	30,42
N	6,47	7	=	619,64	6,74
	100,00			9209,24	100,00

Die gefundene Sättigungscapacität betrug 1,08, und die berechnete 1,086 oder $\frac{1}{28}$ des Sauerstoffes der Säure.

4) Metaholzhumussäure erhält man, wenn man frisch gefällte Holzhumussäure mit Wasser anrührt und die Masse zum Kochen erhitzt. Die Holzhumussäure verliert dabei augenblicklich ihre schleimige Beschaffenheit und setzt sich als ein etwas zusammengebackenes Pulver von der Farbe des Korkholzes auf den Boden des Gefässes ab. Dieses Pulver kann auf einem Filter gesammelt und getrocknet werden, ohne in den achatähnlichen Zustand überzugehen, den die durch Säuren aus ihren alkalischen Lösungen gefällten Humussäuren stets annehmen.

Mit dem Verluste ihres Hydratwassers hat sich auch die Sättigungscapacität der Holzhumussäure verändert, denn 100 Th. des aus dieser Säure ganz so wie das holzhumussaure Kupferoxyd bereiteten Kupfersalzes enthielten keineswegs 5,105 p. c., auch nicht 10,9 p. c. Kupferoxyd, wie das zuckerhumussaure Kupferoxyd, sondern sie enthielten 7,04 p. c. Kupferoxyd. Atomgewicht 6536.

Die Metaholzhumussäure hat übrigens ganz dieselbe Zusammensetzung wie die anderen Arten von stickstoffhaltiger Humussäure, denn sie bestand in 100 Th. aus:

C	58,03	50	58,10
H	5,00	50	4,74
O	30,20	20	30,42
N	6,77	5	6,74
	100,00		100,00

Es war jetzt noch nöthig, zu versuchen, ob das Hydrat der Zuckerhumussäure durch Kochen nicht ebenfalls in Metaholzhumussäure umgewandelt werden könne. In der That verändert sich das Ansehen der Zuckerhumussäure durch Kochen. Dieselbe bildet nämlich, wenn sie aus ihren alkalischen Lösungen durch Säuren als Hydrat niedergeschlagen wird, eine aufgequollene Masse, die beim Eintrocknen den mehrfach erwähnten achatartigen Zustand annimmt. Rührt man dagegen frisch gefällte und ausgelaugte Zuckerhumussäure, ehe sie getrocknet wird, mit Wasser an und bringt die Masse zum Kochen, so verändert sich die aufgequollene schleimige Beschaffenheit der Zuckerhumussäure in die eines zarten Pulvers, das auf einem Filter gesammelt und getrocknet werden kann, ohne in den achatähnlichen Zustand überzugehen. Den pulverigen Zustand besitzt übrigens auch die frisch bereitete Zuckerhumussäure, wie man sie aus der zucker- und schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit erhält. Die Zuckerhumussäure hat jedoch in beiden Zuständen genau dieselbe Sättigungscapacität. Man bekam nämlich mit dem Hydrat

sowohl als mit der pulverigen Säure Kupfersalze, deren Kupferoxydgehalt zwischen 10,8 und 11 p. c. schwankte.

B. Quellsatzsäuren sind in Wasser schwer lösliche, in ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht lösliche, aus ihren alkalischen Lösungen durch Mineralsäuren fällbare, amorphe saure Substanzen von schwarzbrauner Farbe. Alle diese Charaktere haben sie mit den Humussäuren gemein. Sie unterscheiden sich jedoch von den Humussäuren wesentlich dadurch, dass sie die essigsauren Salze zersetzen, die Essigsäure austreiben und sich an ihrer Stelle mit den Basen verbinden. Sie werden daher auch aus den alkalischen Lösungen nicht durch Essigsäure gefällt.

Auch rücksichtlich ihrer elementären Zusammensetzung unterscheiden sie sich wesentlich von den Humussäuren. Die Quellsatzsäuren haben nämlich die Construction der Humussäuren, weniger Wasserstoff und Sauerstoff in dem im Wasser enthaltenen Verhältnisse beider Elemente; man könnte sie daher als entwässerte Humussäuren ansehen. Unter einander unterscheiden sich die Quellsatzsäuren durch wechselnden Stickstoff- und Sauerstoffgehalt, und zwar in der Art, dass sich immer je 1 Atom Stickstoff und Sauerstoff ersetzen.

Bisher kannte man nur eine einzige Art von Quellsatzsäure. Man glaubte nämlich, dass die von Lampadius im Torfe und die vom Verf. in der Ackererde aufgefundene Quellsatzsäure mit der von Berzelius in der Porlaquelle entdeckten und zuerst von der Humussäure unterschiedenen Quellsatzsäure übereinstimmten. Dies ist jedoch ein Irrthum.

5) Torfsäure ist diejenige Art von Quellsatzsäure, die sich am häufigsten in der Natur vorfindet. Sie bildet den Hauptbestandtheil des Torfes und der Ackererde. Auch ist es diejenige Art, die bisher gewöhnlich für Humussäure genommen wurde; namentlich hat Sprengel offenbar diese Säure bei seinen Untersuchungen über die Humussäure unter Händen gehabt.

Um die Torfsäure rein zu erhalten, muss man ein solches Material wählen, welches weder Holzhumussäure noch Ackersäuren enthält. Der Verf. war so glücklich, ein solches Material in einem Torfe aus der Umgegend von Moskau zu finden. Auch erhielt er eine Ackererde aus dem Gouvernement von Nischnei-Nowgorod, aus der es gelang, reine Torfsäure auszuziehen.

Die Darstellung der Torfsäure wurde auf folgende Weise bewerkstelligt: Man kochte Torf mit einer Lauge von kohlensaurem Natron aus, übersäuerte die Flüssigkeit mit Essigsäure und setzte ihr eine Auflösung von essigsaurem Kupfer zu, wobei torfsaures Kupferoxyd niederfiel. Den Niederschlag löste man in Aetznatronlauge auf, wobei merkwürdiger Weise auch das Kupferoxyd

mit in die Lösung überging, und fällte die Torfsäure durch überschüssige Salzsäure, wobei das Kupferoxyd in Lösung blieb. Diesen Niederschlag wusch man aus, löste ihn noch feucht in einer concentrirten Auflösung von essigsaurem Natron auf und liess diese Lösung im Wasserbade fast bis zur Trockne verdunsten. Hierbei scheidet sich die möglicher Weise mit der Torfsäure gemengte Humussäure in gallertartiger Form ab und bleibt ungelöst, wenn man das torfsaure Natron mit Wasser auszieht und filtrirt. Aus der filtrirten Lösung schlug man die Torfsäure nochmals durch essigsaures Kupferoxyd nieder und entzog dem torfsauren Kupferoxyd die Basis durch Digestion mit Salzsäure.

Man erhält auf diese Weise die Torfsäure als eine dunkelbraune, zartflockige, aufgequollene schwarzbraune Substanz von dem bekannten Ansehen der Humussäure. In Betreff der chemischen Eigenschaften der Torfsäure verweist der Verf. auf Berzelius's Abhandlung über die Quellsatzsäure, mit der sie in dieser Beziehung ganz übereinkommt. Nur bemerkt er, dass die Torfsäure, in Aetzlauge gelöst, eben so wie die Holzhumussäure, Sauerstoff absorbirt, sich in eine Art von Quellsäure verwandelt, die er Torfquellsäure genannt hat, und ausserdem noch in Ammoniak und die anderen bei der Holzhumussäure erwähnten Substanzen zerfällt.

Die Sättigungscapacität und das Atomgewicht der Torfsäure wurden auf dieselbe Weise wie die der Holzhumussäure bestimmt. Man löste nämlich in einer kochenden Lauge von kohlensaurem Kali so lange Hydrat von Torfsäure auf, als sich noch etwas auflösen wollte. Hierbei stiess man jedoch auf eine Schwierigkeit, die veranlasste, dass man in Betreff der Zusammensetzung des torfsauren Kali's keine recht scharfen Resultate erhielt. Die vollkommen gesättigte und noch einen geringen Ueberschuss von ungelöster Torfsäure enthaltende Kalilauge hat nämlich eine gelatinöse Beschaffenheit und lässt sich deshalb nicht filtriren. Man muss also das Kali in geringem Ueberschusse lassen, um filtriren zu können, oder unfiltrirte, noch einen geringen Ueberschuss von Torfsäure ungelöst enthaltende Flüssigkeit zur Analyse anwenden.

Die mit diesen verschiedenen Flüssigkeiten erzeugten Kupferniederschläge enthielten 11 — 13 p. c. Kupferoxyd und 87 — 89 p. c. Torfsäure.

Nimmt man in diesem Salze, wie in den entsprechenden Verbindungen der Humussäuren, gleiche Atome Säure und Basis an, so beträgt das Atomgewicht der Torfsäure 3635,1, und ihre Sättigungscapacität beträgt 2,74.

Bei der Analyse erhielt man aus 100 Th. Torfsäure:

a) Torfsäure aus Torf aus der Umgegend von Moskau. *b*) Torfsäure aus Ackererde aus dem Gouvernement von Nischnei-Nowgorod.

	a)	b)				
C	63,10	63,0	30	=	2292,0	63,53
H	4,31	4,11	24	=	149,7	4,15
N	7,73	8,02	3	=	265,5	7,37
O	24,86	24,87	9	=	900,0	24,95
	100,00	100,00			3607,2	100,00

Die berechnete Sättigungscapacität der Torfsäure würde also 2,77 oder $\frac{1}{9}$ des Sauerstoffes der Säure betragen.

Die torfsauren Alkalien sind leicht in Wasser löslich und bilden damit dunkelbraune Flüssigkeiten, die eingetrocknet schwarze, glänzende, firnissähnliche Massen hinterlassen.

Mit den alkalischen Erden, Erden und Metalloxyden kann sich die Torfsäure in verschiedenen Proportionen zu basischen, neutralen und sauren Verbindungen vereinigen. Im Allgemeinen kann man von diesen Verbindungen sagen, dass sie in Wasser schwer löslich oder unlöslich sind. Mehrere von ihnen, namentlich die Verbindungen mit Kalk, Thonerde, Eisenoxyd und Kupferoxyd, haben die merkwürdige Eigenschaft, in ätzenden und kohlensauren Alkalien löslich zu sein, ohne dass die Basen dabei abgeschieden werden.

Nachstehende Verbindungen der Torfsäure sind analysirt worden.

1) Neutrales torfsaures Kali. Wenn man zu einer kochenden Lösung von kohlensaurem Kali so lange Torfsäure zusetzt, als noch etwas gelöst wird, so bekommt man eine Flüssigkeit, die ein Salz enthält, welches besteht aus 14,7 Kali und 85,3 Torfsäure.

2) Saures torfsaures Natron. Wenn man zu einer kochenden Auflösung von kohlensaurem Natron so lange Torfsäure zusetzt, als sich noch etwas auflöst, so bekommt man ein saures Salz, welches besteht aus 5,27 Natron und 94,73 Säure.

3) Neutraler torfsaurer Kalk. Durch Fällung von salzsaurem Kalk mit neutralem torfsaurem Kali. Enthält 8,5 p. c. Kalk.

4) $1\frac{1}{4}$ basischer torfsaurer Kalk. Durch Kochen der Torfsäure mit überschüssigem kohlensauren Kalk. Enthält 11,12 p. c. Kalk.

5) $1\frac{1}{2}$ basischer torfsaurer Kalk. Durch Fällung eines Gemisches von Aetzammoniak und salzsaurem Kalk mit torfsaurem Kali. Enthält 13,55 p. c. Kalk.

6) Neutrales torfsaures Kupferoxyd. Durch Fällen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit neutralem torfsauren Kali. Enthält 12 p. c. Kupferoxyd.

7) $1\frac{1}{4}$ saures torfsaures Kupferoxyd. Durch Fällen eines Gemisches von torfsaurem Kali und freier Essigsäure mit essigsaurem Kupferoxyd. Enthält 9,58 p. c. Kupferoxyd.

6) Ackersäuren. In manchen Arten von Ackererde kommen Modersäuren vor, deren Zusammensetzung weder mit der Holzhumussäure noch mit der Torfsäure übereinstimmt. Der Verf. hat zwei solche zur Gruppe der Quellsatzsäuren gehörige Modersäuren unterschieden und Ackersäuren genannt.

Die eine Art fand er in einer Ackererde aus dem Gouvernement von Tula, die andere Art in einer Ackererde aus Sibirien vor. Beide Arten wurden auf dieselbe Weise ausgeschieden, wie die Torfsäure, doch zweifelt der Verf. noch, dass es ihm gelungen ist, sie auf den erforderlichen Grad von chemischer Reinheit zu bringen, weshalb er sich auch blos damit begnügen wird, ihre Existenz nachgewiesen und das Resultat ihrer Analyse mitgetheilt zu haben.

Die Tula'sche Ackererde bestand in 100 Theilen aus:

C	62,905	30 =	2292	63,33
H	4,311	24 =	149,7	4,13
N	5,400	2 =	187,0	4,89
O	27,384	10 =	1000,0	27,65
			3628,7	100,00

Die sibirische Ackersäure bestand aus:

C	62,57	30 =	2292	64,15
H	4,80	24 =	199,7	4,19
N	15,00	6 =	531,0	14,86
O	17,63	6 =	600,0	16,80
	100,00		3622,7	100,00

7) Porla-Quellsatzsäure. Es geht aus dem Atomgewicht der Porla-Quellsatzsäure, welches Berzelius zwischen 1642 und 1693 fand, hervor, dass sie mit keiner Art der aufgeführten Quellsatzsäuren übereinstimmt. Man muss daher annehmen, dass die Porlaquelle eine eigene Art von Quellsatzsäure enthalte. *(Journ. für prakt. Chem. XXII. S. 65—81.)*

Untersuchung eines aus Nelkentinctur freiwillig abgesetzten Caryophyllins, von Mylius.

Das angewandte Caryophyllin hatte sich freiwillig aus einer spirituösen Nelkentinctur in warzigen, strahlig zusammengesetzten Krystallgruppen abgelagert. Es wurde mit kaltem Weingeist gehörig gewaschen, in siedendem

aufgelöst und die durch Abkühlen erhaltenen Krystalle durch mehrmalige Krystallisation gereinigt.

Sie waren nun vollkommen farblos, geruch- und geschmacklos, lösten sich, wie bekannt, leicht in Aether, schwierig in Weingeist, waren unlöslich in Wasser, kohlensaurem und reinem Ammoniak, in kohlensaurer und reiner Kalilösung, wie in verdünnten Mineralsäuren, wurden von concentrirter Salpetersäure weder in der Kälte, noch in der Wärme gefärbt, noch sonst augenfällig verändert; dagegen färbte concentrirte Schwefelsäure dieselben orange und dann blutroth, welche Farbe beim Erhitzen oft in Carminroth, bald aber ins Braune übergeht, unter zeitiger Entwickelung von schwefliger Säure. Wird aber hierbei Wärme gänzlich vermieden, so scheidet sich aus der gefärbten Auflösung nach dem Verdünnen mit Wasser das Caryophyllin unter gänzlicher Entfärbung in Flocken aus. Besonders ist dieses mit dem Theile der Fall, welcher von der Schwefelsäure zwar nicht vollkommen gelöst, aber in eine weiche durchsichtige blutrothe Masse verwandelt war; legt man diese in Wasser, so vergrössert sie ihr Volumen und verwandelt sich in ein schneeweisses, locker zusammenhängendes, halb krystallinisches Gewebe.

Auf einem Platinschälchen rasch erhitzt, schmilzt das Caryophyllin und sublimirt an den kälter gehaltenen Theilen bei richtig geleiteter Temperatur fast vollständig zu einem lockern Haufwerk von zarten nadelförmigen Krystallen. Hierbei gewahrt man folgende charakteristische Erscheinungen, wenn man eine angemessene Quantität der Substanz anwendet: Sie fängt anfangs an zu verdampfen, schmilzt zu einem schwach gelblichen Glase, das nach Entfernung des Feuers sich zu denselben strahlig warzigen Krystallgruppen formirt, wie man diese aus der spirituösen Auflösung erhält. Diese schmelzen bei stärkerem Erhitzen wiederum zu einem Glase, das beim Erkalten plötzlich mit vielen Rissen zerspringt. Durch abermaliges Erwärmen wird dieses klare Glas erst wieder weiss und trübe (eine beginnende gestörte Krystallisation), schmilzt wieder klar und zerspringt beim Abkühlen plötzlich. Dieses abwechselnde Spiel lässt sich mit denselben Erscheinungen sehr oft wiederholen, wenn die Hitze nicht allzustark war. War dieses der Fall, so löst sich das so behandelte Caryophyllin viel leichter und mit gelber Farbe in Weingeist, und hat sich zum Theil in einen bitter und zusammenziehend schmeckenden Stoff zersetzt. Uebrigens ist, wie bekannt, der Schmelzpunkt des Caryophyllins ausserordentlich hoch, und selten verträgt überhaupt eine feste Pflanzensubstanz eine so hohe Temperatur, ohne sich zu zersetzen.

In einem Oelbade fing dasselbe bei 280° C. an schwach zu verdampfen, ohne Färbung und ohne zu schmelzen; bei 320° sinterte es etwas zusammen, allein selbst bei 330° war es noch nicht zum Schmelzen zu bringen, so dass das Quecksilber-Thermometer nicht ausreichte, den Schmelzpunkt zu

bestimmen. In einem Luftbade ist man im Stande, bei 280 — 290° ohne Färbung und Schmelzung eine vollständige Sublimation herbeizuführen.

Das Caryophyllin hält, über Schwefelsäure getrocknet, kein Wasser zurück und verliert solches auch selbst bei 300° nicht.

Die Analyse, in dem Hess'schen Apparate angestellt, ist mittels des Schiffchens kaum auszuführen und wurde durch Mischen mit Kupferoxyd mittels der Drahtspirale bewirkt; sie ergab folgende Resultate:

	I.	II.	nach Dumas			
C	79,336	79,115	79,5	79,10	20	79,27
H	10,790	10,526	10,5	10,46	32	10,36
O	9,874	10,359	10,0	10,44	2	10,37
	100,000	100,000	100,0	100,00		100,00

Das untersuchte Caryophyllin ist also identisch mit dem, welches Dumas analysirte. *(Journ. für prakt. Chem. XXII. S.* 105—108.)

Capaun über Darstellung des Goldpurpurs.

Nach Buisson's Vorschrift löste der Verf. 70 Gran Gold in so viel Königswasser auf, dass nach längerem warmen Digeriren noch etwas Gold unaufgelöst geblieben war, und verdünnte diese Goldauflösung dann mit vier Pfunden destillirten Wassers. Gleichzeitig löste er 10 Gran Zinn in Salzsäure und 20 Gran in Königswasser auf, und nachdem auch diese Auflösungen mit etwas Wasser verdünnt waren, setzte er die Zinnchloridlösung auf einmal der Goldlösung zu und tröpfelte von der Zinnchlorürlösung dann langsam hinein, bis der Niederschlag eine schöne Purpurfarbe erlangt hatte, wozu fast alles Zinnchlorür verbraucht wurde. Der Niederschlag wurde von der Flüssigkeit getrennt, ausgesüsst und getrocknet; er betrug nur 62 Gran. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit zeigte noch durch Zinnchlorür einen Goldgehalt; allein es setzte sich selbst nach 14 tägiger Ruhe kaum eine Spur eines Niederschlages ab, obgleich ein abermaliger Zusatz von Zinnsalzen geschehen war; die Flüssigkeit behielt eine purpurrothe Farbe. Der erhaltene Purpur löste sich, so lange er feucht war, in Ammoniak auf, getrocknet aber nicht mehr; Glasflüsse wurden kaum röthlich gefärbt. Als man später den Versuch machte, vier Gran Zinn in Salzsäure und acht Gran in Königswasser zu lösen, die Lösungen dann zu mischen und sie einer Auflösung von sieben Gran Gold, die mit destillirtem Wasser in dem angegebenen Verhältnisse verdünnt war, zuzusetzen, erhielt man sogleich einen Niederschlag, welcher eine schöne Purpurfarbe zeigte, auch nach dem Trock-

nen in Ammoniak auflöslich war und Glasflüsse schön färbte; er betrug $11\frac{1}{2}$ Gran, die Flüssigkeit zeigte kein Gold mehr und war ganz farblos.

Ein weit besseres Resultat gab die Fuchs'sche Methode. 192 Gran Gold wurden in Königswasser aufgelöst und die Auflösung mit 9 Pfd. destillirtem Wasser verdünnt. Gleichzeitig machte man eine Zinnchlorürauflösung und versetzte mit dieser eine verdünnte Auflösung von Eisenchlorid so lange, bis die braune Farbe der letztern ganz verschwunden und dafür eine grünliche Färbung eingetreten war. Das so entstandene Zinnsesquioxyd verwandte man nach Fuchs's Angabe, ohne das Eisen zu trennen, sofort zum Niederschlagen des Goldes. Man setzte in einem dünnen Strahle und unter Umrühren dasselbe der Goldlösung zu und liess den Niederschlag absetzen, worauf er so lange ausgesüsst wurde, bis die Flüssigkeit keine Spur von Eisen, welche bei der Anwendung des Purpurs zu Glasflüssen diesen eine Missfarbe ertheilen würde, mehr enthielt. Der getrocknete Niederschlag hatte keineswegs seine Farbe behalten, sondern er war fast dunkelbraun geworden; seine Lösung in Aetzammoniak aber war schön purpurroth, und nach den Aussagen der Glasfabrikanten war er sehr ausgiebig bei Glasflüssen. Von der angewandten Menge Gold hatte der Verf. 10 Drachmen Purpur erhalten.

Bei einer zweiten Darstellung nach derselben Methode versuchte man mit einem kleinen Theile des angewandten Goldes, die Auflösungen noch mit dem vierten Theile Wasser mehr zu verdünnen; allein es traten hier die Erscheinungen ein, welche Berzelius in seinem Lehrbuche ausführlich beschreibt. Die purpurroth gefärbte Flüssigkeit setzte sich selbst nach sehr langer Zeit nicht ab, bis man dieselbe endlich zum Sieden erhitzte, worauf plötzlich sich aller Purpur in rothbraunen Flocken ausschied. Diese aber lösten sich nicht in Ammoniak auf und färbten auch Glasflüsse nicht bedeutend. Dagegen aber erhielt man wieder ein zwar rothbraun aussehendes, aber bei der Anwendung sehr brauchbares Präparat, da man die Verdünnung des Goldchlorides mit lauwarmem Wasser vornahm.

Nach seinen Erfahrungen hält der Verf. also das Fuchs'sche Präparat für das beste und räth an, die Bereitung folgendermassen vorzunehmen:

Eine Lösung von Eisenchlorid, den *Liq. ferri muriatici oxydati* der preuss. Pharm., verdünne man mit 3 Theilen Wasser und setze derselben eine Zinnchlorürauflösung, die aus 1 Th. Zinnchlorür in 6 Th. destillirtem Wasser mittels einiger Tropfen Salzsäure bereitet ist, so lange zu, bis die Mischung eine grünliche Farbe erhalten hat. Diese Mischung verdünne man noch mit 6 Th. destillirtem Wasser und halte sie zur Anwendung bereit. Wollte man die beiden Lösungen gleich mit der ganzen Menge Wasser verdünnen, so würde der Uebergang der braunen Farbe in die grünliche nicht so genau wahrzunehmen sein. Mittlerweile übergiesse man die zur Verarbei-

tung bestimmte Menge Gold mit reiner Salzsäure, erhitze zum Sieden und setze nach und nach in kleinen Portionen reine Salpetersäure zu, bis alles Gold aufgelöst ist; ein Ueberschuss an Säure, besonders an Salpetersäure, ist aber zu vermeiden. Diese Auflösung versetze man mit 360 Theilen des angewandten Goldes mit destillirtem Wasser und giesse unter Umrühren von der Eisen-, Zinnauflösung zu, so lange ein Niederschlag erfolgt. Der Niederschlag wird eine schöne Purpurfarbe haben, getrocknet mehr braun aussehen, aber in Ammoniak und Glasflüssen mit intensiver Purpurfarbe löslich sein. *(Journ. für prakt. Chem. XXII. S.* 152 — 155.)

Kleinere Mittheilungen.

Verfälschter Moschus. WACKENRODER erzählt, dass ihm ein Moschusbeutel mit einem grossen Stück anhängender Bauchhaut vorgekommen ist, der sich durch eingeschobene Bleistücke auszeichnete. Der ganze Beutel wog $7\frac{1}{2}$ Drachm., nach der Entleerung 4 Drachm. Der $3\frac{1}{2}$ Drachm. betragende Inhalt bestand nun in etwas mehr als $1\frac{1}{2}$ Drachm. wiegenden Bleistücken und in nicht vollen 2 Drachm. Moschusmasse. Dieser Beutel kostet $22\frac{1}{2}$ Thlr. Folglich kam 1 Gran dieses Moschus auf etwa $\frac{1}{4}$ Thlr zu stehen, wenn man die häutigen und fettigen Theile noch berücksichtigt, die sich in der Moschusmasse befanden. Die $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll langen Bleistücke waren offenbar in den noch frischen Beutel eingeschoben, und die Oeffnung desselben war dann mit einer harzigen Masse, von welcher auch etwas in den Beutel eingedrungen war, verstopft worden. Die Bleistücke waren stark mit Bleiweiss beschlagen. Man kann nicht sagen, welchen Einfluss das Blei auf den Moschus während des Trocknens und Aufbewahrens ausübte; dass er aber statt hatte, ist wahrscheinlich genug. Auch kann man der Vermuthung Raum geben, dass das Trocknen der Beutel, wenn ein grosses Stück fetter Bauchhaut anhängt, andere Erfolge für den Moschus haben könne, als wenn der Beutel, wie es gewöhnlich der Fall ist, von dieser zuvor befreit worden ist. *(Arch. der Pharm. XXIV. S.* 318 — 319.)

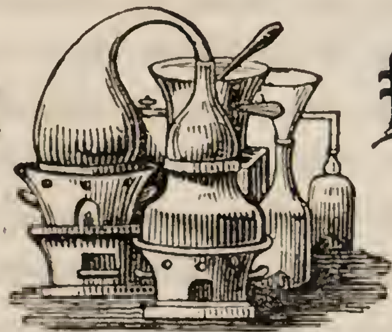
Englische Bleiglätte, von FORCKE. Wie bekannt, ist die meiste, im Handel vorkommende Bleiglätte mit Kupfer verunreinigt, und sind die damit bereiteten Präparate, Bleiessig etc., auch nicht frei davon. Die englische Glätte, welche in England aus reinem Blei bereitet wird, ist frei von Kupfer, und der damit bereitete Bleiessig ist nicht kupferhaltig. Da der Preis der englischen Glätte bedeutend höher als der anderer ist, so ist beim Einkauf zu befürchten, dass man letztere für erste bekommt; die engl. Glätte ist von breitblättrigem schuppigen Gefüge, und in der Auflösung ist weder durch Aetzammoniak, noch durch blausaures Kali Kupfer zu entdecken. Die im Handel vorkommende präparirte Glätte ist keine engl. Glätte. *(Arch. d. Phar. XXIV. S.* 317 — 318.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu beziehen.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



6. März 1841. №. 10.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Pharmakognostische Notizen aus Triest, von H. Credner.

Aurum pigmentum wird von Persien aus durch Karawanen über Damaskus und Aleppo nach Bayruth gebracht, und von da erscheint es hauptsächlich über Livorno, das mit Bayruth in besonders starker Handelsverbindung steht, im europäischen Handel. — Zuweilen treffen wohl auch Zufuhren in Constantinopel ein, die dann meistens ihren weitern Weg nach Triest finden. — Ein gutes *A. p.* muss möglichst blättrig im Bruch fallen, schön goldgelb glänzen und daher frei von Realgar sein. Von Ungarn und Russland aus kommen zuweilen Kleinigkeiten *A. p.* in den Handel, diese Waare fällt aber stets sehr ordinair und ist besonders mit Realgar vermischt.

Von Coloquinten werden hier zwei Sorten zugeführt: die ägyptische und die cyprische. Erstere Sorte empfiehlt sich durch grosse, leichte, schön weisse Frucht, während die cyprischen Coloquinten kleiner fallen, markiger sind und sich durch eine gelblichere Farbe auszeichnen. Von letzterer Sorte kommen zuweilen Parthieen ungeschälter Frucht hier an, die von den hiesigen griechischen Händlern bearbeitet werden.

Folia Sennae; die alexandriner und tripolitaner Senna ist hinlänglich bekannt; erstere Sorte wird von Cairo aus über Alexandrien in den europäischen Handel gebracht, und da seit 5 Jahren ein hiesiges griechisches Haus contractmässig von Mehemed Ali den jährlichen Ertrag der Senna-Aernte erhielt, so war Triest der einzige Platz in Europa, von wo aus sich alle Droguisten mit der alexandr. Senna versehen mussten. — Mit nächstem Jahre

hört jedoch dieser Contract auf. — Da Livorno in besonders starkem Verkehr mit den Barbaresken-Staaten steht, so ist dies der Platz, von wo aus man sich mit der tripolitaner Senna zu versehen hat, denn nur selten treffen hier directe Zufuhren von dieser Sorte ein. — Weniger bekannt dürfte die sogenannte *Aleppo Senna* sein, wovon zuweilen Parthieen über Smyrna und Bayruth hier zugeführt werden. Der grösste Theil dieser Senna besteht aus *Cassia acutifolia*, doch kommen zuweilen auch Ballen vor, die nur breite, kurze, oben abgestumpfte Blätter (mithin wohl *Cassia Senna?*) enthalten. — Obgleich nun diese *Aleppo Senna* am seltensten im Handel vorkommt, so ist sie doch gerade für den Gelehrten die interessanteste. Sie kommt nämlich oft in ganz naturellem Zustand hier an, so dass man zuweilen — jedoch auch bei dieser Sorte immer sehr selten — noch ganze Zweige mit Blättern, Blüthen und Samenkapseln findet, was sonst bei keiner andern Sorte der Fall ist. — Diese *Aleppo Senna*, die verhältnissmässig sehr billig ist, scheint auch ihren Weg nach Aegypten zu finden, denn die alexandr. Senna enthält oft die *Aleppo Senna* beigemischt. — Martius erwähnt noch in seiner Pharmakognosie eine *Senna de Tenavella*. Wahrscheinlich meint er damit die *Tinnevelly Senna*, die als die theuerste aller Senna-Sorten auf dem Londoner Markt erscheint und sich durch schönes reines Blatt empfiehlt. Zwar steht immer in den Londoner Preislisten (oder wenigstens fast stets) bemerkt „ostind. Tinnevelly", jedoch ist es fraglich, ob diese auch in Deutschland immer beliebter werdende Sorte nicht vielleicht aus den den arabischen Meerbusen begrenzenden Ländern bezogen, durch Tauschhandel nach Ostindien gelangt, und von da aus dann in England eingeführt wird? — Die wirklich ostind. Senna wird hier im Ganzen wenig verwendet.

Von Gallus sind folgende im Handel vorkommende Sorten zu unterscheiden: Aleppo G., Smirner G. und ostind. G. Diese drei Sorten bestehen, je nach der Reife des Apfels, aus schwarzer, grüner und weisser Waare. Kommt der Gallus in gemischter Waare in den Handel, so nennt man ihn naturellen Gallus, und durch Aussuchen entstehen nun die Sorten: schwarz elegirt, schwarz naturell (aus schwarz elegirt und dunkelgrünem G. bestehend), dunkelgrün, hellgrün, weiss naturell (hellgrün und weiss) und weiss elegirt. — Der Aleppo-Gallus ist die beste Sorte, jedoch ist darunter nicht sowohl der aus Aleppo kommende Gallus zu verstehen, sondern diese Sorte wird aus der Umgegend von Mossul (franz. Moussoul) in Natolien bezogen, und findet man daher auch in den Smirner und Constantinopolit. Berichten nicht Aleppo-, sondern Mossul-Gallus bemerkt. Dieser Gallus nun empfiehlt sich durch seine Schwere, und die hellern Sorten (der weisse und hellgrüne G.) zeichnen sich oft durch ihre Grösse aus; unterscheidende Merkmale zwischen dem Mossul-Gallus und Smirner G. sind aber vor allem die, dass die dunk-

lern Sorten des Mossul-Gallus gleichsam bläulich beduftet sind, während der Smirner G. eine fahle Farbe hat. Sodann hat der Mossul-Gallus bei weitem nicht so viel höckrige Erhabenheiten, als der Smirner G. Erstere Sorte wird über Constantinopel und Smirna ausgeführt, letztere hauptsächlich über Smirna. Triest, Livorno, Marseille, London sind die Hauptplätze, die direct davon beziehen. Ueber den ostindischen Gallus kann ich nichts Näheres mittheilen, da ich diese Sorte blos aus den Londoner Berichten kenne. — Die vierte Sorte Gallus ist der marmorirte, der aus Puglien zugeführt wird und daher Triest und Neapel zu Hauptausfuhrplätzen hat. Dieser Gallus besteht durchschnittlich aus ziemlich grossen Aepfeln, hat aber wenig Erhabenheiten, und auch diese sind nicht gespitzt. Die Aepfel sind meistens weisslich-röthlich und grünlich, jedoch sind sie auch oft dunkler und heller. — Istrien liefert die geringste Sorte Gallus, der klein und meistens von röthlicher Farbe ist; übrigens wechselt auch hier die Farbe sehr und die Aepfel besitzen oft viele Erhabenheiten. Ausfuhrplatz Triest. — Dies sind die Hauptsorten von Gallus, der seltener vorkommenden Sorten nicht zu erwähnen. So wird aus Kleinasien und Dalmatien etc. ein Gallus zugeführt, der leicht, hohl und röthlich glänzend ist und *Galla matta* (toller und wohl besser auf deutsch tauber Gallus) genannt wird.

Ausser dem Smirner Opium findet man noch häufig in Büchern das Constantinopolitaner Opium angeführt; dies ist Smirner Opium, nur mit dem Unterschied, dass, da das Opium bis vor wenigen Jahren in der Türkei Monopol war, die schönsten Brode von Smirner Opium von den Districtsbehörden nach Constantinopel geliefert wurden, und dieses Opium dann wieder als Constantinopolit. in den Handel kam. Deshalb macht man auch jetzt hier noch den ganz richtigen Unterschied, dass man die schön geformten, kleinen trocknen Brode Sm. Opium als Constantinopolit. verkauft. Sowohl das Smirner als das ägyptische Opium enthält, wenn es hier angebracht wird, Brode, die nichts als den Namen mit dem Opium gemein haben, oder wenigstens so viele fremdartige Beimischungen enthalten, dass man sie hier ausschliessen muss.

Hinsichtlich der Verpackungsart der verschiedenen erwähnten Artikel sei noch bemerkt, dass das *Auri pigment.* in Kistchen von 200 bis 300 Pfund Gewicht in den Handel kommt; die alexandr. Senna in grossen unförmlichen Ballen von 400 bis 500 Pfund (der Stoff dieser Ballen ist rohe Leinwand); die tripolitanische Senna in aus Binsen geflochteten Ballen von circa 300 Pfund; die Aleppo-Senna in ähnlichen Ballen wie die alexandr. Senna. Der Gallus und die Coloquinten kommen meistens in mit eisernen Reifen beschlagenen Fässern an. Der Gallus in Fässchen von 250 bis 300 Pfund Inhalt, die Coloquinten in grösseren Gebinden. Auch wird viel Gallus

in Ballen zugeführt. Interessant ist die Verpackungsart, wie die ungeschälten Coloquinten hier ankommen. Dieselben werden in sogenannten Cafassi, d. h. aus Dattelpalmenblätter-Rippen verfertigten viereckigen Körben, zugeführt. Da die Stücke nur immer in der Entfernung von etwa vier Finger stehen, so werden die Coloquinten noch durch einen innerhalb des Korbes befindlichen Sack zusammengehalten. Das Kisten-Opium erhalten wir in Blechkisten von 110 bis 120 Pfund, welche in andern hölzernen Kisten verpackt sind. (*Arch. der Pharm. XXV. S.* 90 — 96.)

Darstellung reiner Aepfelsäure aus dem sauren äpfelsauren Kalk, nach Wackenroder.

Der Verf. versuchte zuerst die Aepfelsäure auf die Weise abzuscheiden, dass die wässrige Lösung des Salzes zuerst mit Bleizucker und dann nach Absonderung des Niederschlags mit basischem essigsauren Bleioxyd vermischt wurde. Beide Bleisalze wurden mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff vollständig zersetzt. Die völlig farblosen Flüssigkeiten hinterliessen aber beim Verdampfen eine theils in ziemlich grossen Krystallen anschiessende, theils Krystallhäufchen, wie Krümelzucker darstellende Aepfelsäure, die an der Luft beständig war. Es zeigte sich, dass diese Aepfelsäure nichts anders war, als ein übersaurer äpfelsaurer Kalk, vielleicht von einer bestimmten stöchiometrischen Zusammensetzung. Offenbar also war durch den Bleizucker sowohl, als auch durch den Bleiessig ein guter Theil des Kalks mitgefällt worden. Es kann nicht wohl anders sein, als dass das äpfelsaure Bleioxyd mit äpfelsaurem Kalk ein in Wasser unlösliches Doppelsalz bildet. Auch zeigten anderweitige Versuche mit saurem citronensauren und weinsauren Kalk, dass gerade auf dieselbe Weise kalkhaltige Niederschläge durch Bleizuckerlösung entstehen.

Das weitere Verfahren zur Abscheidung der reinen Aepfelsäure aus dem sauren äpfelsauren Kalk bestand nun darin, eine in der Wärme gesättigte Auflösung des Salzes mit überschüssigem Barytwasser zu kochen und den entstandenen käsigen Niederschlag durch ein Filtrum abzusondern. Mittels Schwefelsäure wurde der Baryt genau ausgefällt aus der Flüssigkeit, und diese nun abgedampft. Indessen zeigte sich die hinterbliebene Aepfelsäure nicht ganz kalkfrei. Sie wurde daher in wenig Wasser zugleich mit einer hinreichenden Menge von vierfach äpfelsaurem Kali in der Wärme aufgelöst. Die trübe Auflösung wurde mit einer guten Menge von 96 p. c. Alkohol vermischt und ganz schwach erwärmt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit einer etwa gleichen Menge von Wasser versetzt und langsam abgedampft,

zuletzt unter dem Recipienten der Luftpumpe, um eine mögliche Bildung von äpfelsaurem Aethyloxyd zu verhindern. Die so erhaltene Aepfelsäure bildete über Chlorcalcium im luftleeren Raume eine krystallinische Masse, anfangs nur eine syrupartige Flüssigkeit mit feinen nadelförmigen Krystallgruppen. An der Luft zerfloss sie sehr leicht zu einem farblosen, klaren Syrup. Sie enthält keine Spur von Schwefelsäure, weder Kalk, noch Baryt, und nur so viel Kalk konnte darin entdeckt werden, dass nach Verbrennung einer grösseren Menge der Aepfelsäure das in die Platinschale gegossene Wasser eine alkalische Reaction annahm.

Zur Abkürzung wurde auch der krystallisirte saure äpfelsaure Kalk geradezu mit vierfach oxalsaurem Kali in wenig Wasser aufgelöst und dann absoluter Alkohol hinzugefügt. Nach Verdampfen der mit Wasser versetzten weingeistigen Flüssigkeit hinterblieb ebenfalls eine syrupartige Aepfelsäure, jedoch enthielt sie noch ein wenig äpfelsaures und auch oxalsaures Kali, weshalb sie nochmals einer Reinigung unterworfen werden musste, um sie zu dem vorhin bezeichneten Grad der Reinheit zu bringen. *(Arch. der Pharm. XXV. S. 58 — 61.)*

E. Mitscherlich über Zimmtsalpetersäure und Benzoësalpetersäure (Nitrobenzinsäure Mulders).

Die Zimmtsalpetersäure erhält man, wenn man in concentrirte Salpetersäure pulverisirte Zimmtsäure einträgt; man wendet dazu Salpetersäure an, aus welcher man durch Kochen die salpetrige Salpetersäure entfernt hat und die man so viel als möglich erkalten lässt; wenn man wenig Zimmtsäure anwendet, so sieht man, wie diese sich zuerst vollständig auflöst; nach einigen Augenblicken erwärmt sich die Flüssigkeit, und eine krystallinische Verbindung scheidet sich aus. Die Wärmeentwicklung dauert so lange fort, als die Bildung und Ausscheidung dieser Verbindung stattfindet. Nimmt man auf 8 Th. Salpetersäure 1 Th. Zimmtsäure, so steigt die Temperatur des Gemenges um 40°, eine Zersetzung der Salpetersäure bemerkt man dabei durchaus nicht; die ausgeschiedene Zimmtsalpetersäure bildet ein solches Haufwerk von Krystallen, dass sie die Flüssigkeit wie ein Schwamm einsaugt. Will man grössere Mengen Zimmtsalpetersäure darstellen, so reibt man die Zimmtsäure mit der Salpetersäure zusammen, die man jedoch sorgfältig abkühlen lässt, damit die Temperatur nicht über 60° steige. Da die Zimmtsalpetersäure in Wasser fast ganz unlöslich ist, so übergiesst man die Masse mit viel Wasser und wäscht sie aus, bis alle reine Salpetersäure entfernt ist. Man löst sie alsdann in kochendem Alkohol auf, woraus sie sich beim Er-

kalten fast ganz ausscheidet; darauf filtrirt und wäscht man sie mit kaltem Alkohol aus.

Die Zimmtsalpetersäure ist weiss, mit einem schwachen Stich ins Gelbe; die Krystalle sind so klein, dass man ihre Form nicht bestimmen kann; sie schmilzt bei ungefähr 270° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; etwas über 270° erhitzt, kocht sie, wobei sie zersetzt wird. In kaltem Wasser ist sie fast ganz unlöslich, in kochendem nur sehr wenig. Durch ihre Löslichkeit in Alkohol kann man sie leicht von anderen ihr nahe stehenden Säuren trennen; sie ist bei 20° in 327 Th. Alkohol löslich, während Zimmtsäure in 4,2, Benzoësäure in 1,96 und Benzoësalpetersäure in weniger als gleichen Theilen löslich ist. Mit wenig Wasser gekocht, bildet sie nicht damit eine ölartige Flüssigkeit, welche unter der gesättigten kochenden Auflösung sich ansammelt, wie dieses mit der Benzoësäure und Benzoësalpetersäure der Fall ist. In kochender Salzsäure ist sie etwas löslich, wird aber nicht davon zersetzt.

Gegen Basen verhält sie sich wie eine schwache Säure; die Kohlens. treibt sie aus, ihre alkalischen Salze reagiren neutral, diese sind sehr leicht löslich, die übrigen schwer oder unlöslich. Die alkalischen Salze erhält man durch Sättigen der Basis mit der Säure, die übrigen dadurch, dass man ein neutrales zimmtsalpetersaures Salz, am besten das zimmtsalpetersaure Ammoniak, zu einem löslichen Salze der Basis, womit man die Säure verbinden will, hinzusetzt. Das zimmtsalpetersaure Natron und zimmtsalpetersaure Kali erhält man, wenn man die Auflösung desselben verdampfen lässt, in warzenförmigen Krystallgruppen. Setzt man Kali im Ueberschusse zu einer Auflösung von zimmtsalpetersaurem Kali, so scheidet sich dieses in bestimmbaren prismatischen Krystallen aus. Das Ammoniaksalz zersetzt sich, wie dieses auch beim benzoësauren Ammoniak der Fall ist, das Ammoniak entweicht und die Säure scheidet sich aus, aber nicht in erkennbaren Krystallen; das Kali- und Natronsalz verändern sich nicht an der Luft. Von den übrigen Salzen ist das Magnesiasalz am leichtesten löslich; wenn man eine verdünnte Auflösung eines Magnesiasalzes mit einem zimmtsalpetersauren Alkali versetzt, scheidet es sich nicht sogleich aus; nach einiger Zeit bilden sich warzenförmige Krystallgruppen. Die übrigen Salze sind pulverförmige Niederschläge; das Silbersalz ist sehr wenig in Wasser löslich. Die zimmtsalpetersauren Salze verpuffen, wenn sie erhitzt werden, besonders das Kali- und Natronsalz; erhitzt man das Silbersalz sehr vorsichtig, so zersetzt es sich so allmählig, dass man kein Silber verliert. Durch starke Säuren werden die Salze zersetzt, indem sich die Säure ausscheidet.

Kocht man Zimmtsalpetersäure mit etwa 20 Th. Alkohol, zu dem man etwas Schwefelsäure hinzusetzt, mehrere Stunden, wobei die Temperatur nicht

über 80° steigt, so löst sich die Säure allmählig auf; aus der erkaltenden Flüssigkeit sondert sich der Aether in prismatischen Krystallen aus, deren Form nicht bestimmbar ist; durch Auflösen in Alkohol, welchen man mit etwas Ammoniak versetzt, wodurch der Aether nicht zersetzt wird, und Krystallisiren aus demselben erhält man den Aether rein; mit einer verdünnten Kaliauflösung gekocht, giebt er zimmtsalpetersaures Kali und Alkohol. Er schmilzt bei 136° und kocht bei ungefähr 300°; er wird dabei zersetzt.

Mehrere Säuren von ähnlicher Zusammensetzung wie die Zimmtsalpetersäure bilden Aetherarten, welche krystallisiren; am ausgezeichnetsten sind die Krystalle des Benzoësalpetersäureäthers; sehr gut krystallisiren der Pikrinsalpetersäureäther, der Anissalpetersäureäther, der Benzoësalpetersäureholzäther u. a. m. Zimmtsäure lässt sich von Benzoësäure bekanntlich dadurch unterscheiden, dass sie, mit verdünnter Salpetersäure destillirt, Bittermandelöl giebt; leichter jedoch noch durch die Bildung von Zimmtsalpetersäure. Die Analyse der letztern ergab:

C	56,38	18	56,38
H	3,64	14	3,58
O	32,24	8	32,78
N	7,73	2	7,25
	100,00		100,00

Um die Zusammensetzung der Salze zu bestimmen, wurde das Silbersalz untersucht; es war durch Fällung von neutralem salpetersauren Silberoxyd mit zimmtsalpetersaurem Ammoniak dargestellt worden. Wenn es bei 100° getrocknet worden ist, so giebt es, wenn es darauf bei 140° erhitzt wird, wobei die Zersetzung anfängt, kein Wasser mehr ab; das analysirte Silbersalz war bei 120° getrocknet worden. Es enthielt nach dem ersten Versuche 38,12, nach dem zweiten 38,31 und nach dem dritten 38,11 Silberoxyd. Aus dieser Untersuchung folgt, dass, indem das Silberoxyd sich mit der Säure verband, sich noch eine Portion Wasser ausgeschieden hat, und die an Basen gebundene Säure $= C_{18} H_{12} O_2 + N_2 O_5$ ist.

Noch besser kann man diese Zusammensetzung durch die Analyse des Aethers, welchen man reiner als das Silbersalz erhalten kann, nachweisen. Derselbe besteht aus:

C	59,74	22	60,14
H	4,96	22	4,91
O		8	28,61
N		2	6,33
			100,00

Die Zimmtsalpetersäure ist bisher, obgleich über die Einwirkung der Salpetersäure auf die Zimmtsäure viele Versuche angestellt worden sind, un-

beachtet geblieben, weil man die Temperatur sich zu stark erhöhen liess; nimmt man nämlich mehr Zimmtsäure als 1 Th. auf 8 Th. Salpetersäure, so steigt die Temperatur über 60°, und sobald diese Temperatur eintritt, findet eine heftige Zersetzung der Salpetersäure statt; es bildet sich eine Säure, welche von PLANTAMOUR zuerst beobachtet, deren Zusammensetzung von MARCHAND und MULDER ermittelt worden ist, und über deren Salze MULDER eine ausführliche Untersuchung angestellt hat, die Benzoësalpeters. nämlich, und ausser dieser noch eine andere, welche noch nicht untersucht worden ist. MULDER hat diese Säure ausser aus der Zimmtsäure auch aus dem Zimmtöl und der Benzoësäure dargestellt. Die krystallisirte Säure ist nach ihm $= C_{14}\ H_{10}\ O_8\ N_2$, und wenn sie an Silberoxyd gebunden ist, $= C_{14}\ H_8\ O_7\ N_2$; sie verhält sich also zur Benzoësäure wie die Zimmtsalpetersäure zur Zimmtsäure. MULDER giebt an, dass die Benzoësalpeters. sich unter Entwickelung von Stickstoffoxyd nach längerem Kochen bilde; erhitzt man jedoch Salpetersäure mit Benzoësäure nur einige Zeit, so dass sich sehr wenig an Stickstoffoxyd entwickelt hat, so hat sich die Benzoësäure ganz in die neue Säure umgeändert, so dass die Entwickelung von Stickstoffoxyd von der Einwirkung der Salpetersäure auf Benzoësalpetersäure herrührt. Die so dargestellte Säure wurde mit Kupferoxyd verbrannt, und ihre Zusammensetzung ganz so wie die von MULDER dargestellte gefunden; einige Verschiedenheit in den Salzen, z. B. dass das Natronsalz gut krystallisirt erhalten werden kann und nicht zerfliesst, rührt vielleicht von der hiesigen trocknen Luft her. Diese Säure bildet sich unstreitig stets, wenn Salpeters. auf Substanzen wirkt, die durch Oxydation Benzoësäure geben. Von dieser Säure ist jedoch die Säure, welche man durch Oxydation des Anisöles erhält, durchaus verschieden; diese Säure ist keine Benzoësäure und enthält keinen Stickstoff, sie löst sich ohne Zersetzung in concentrirter Salpetersäure auf, verbindet sich damit und bildet eine neue Säure, der Zimmtsalpetersäure und Benzoësalpetersäure analog zusammengesetzt. Diese Säuren wurden in diesem Sommer von WELTZIEN dargestellt, und werden jetzt näher von ihm untersucht. *

MULDER nennt die von ihm untersuchte Säure *acide nitrobenzique*; da sie der Benzoëschwefelsäure und der Zimmtsalpetersäure analog zusammengesetzt ist und sich auf eine ähnliche Weise bildet, so scheint der Name Benzoësalpetersäure am passendsten.

Mit Schwefelsäure lässt sich die Zimmtsäure nicht auf dieselbe Weise verbinden, wie die Benzoësäure, sie wird dadurch zersetzt; destillirt man die Zimmtsäure mit Kalkerdehydrat, so erhält man nicht, wie bei der Ben-

* Dieselben Säuren sind auch von CAHOURS aufgefunden und analysirt.

zoësäure, einen Kohlenwasserstoff und kohlensaure Kalkerde; die Zimmtsäure wird in verschiedene Produkte zerlegt; Kohlensäure und Kohle bleiben bei der Kalkerde zurück; die übergegangene Masse hinterlässt, der Destillation unterworfen, einen bedeutenden theerähnlichen Rückstand, und die übergegangene Flüssigkeit hat keinen constanten Kochpunkt, sondern sie verhält sich in dieser Hinsicht wie Steinöl; sie riecht wie Benzin, unterscheidet sich aber davon dadurch, dass sie tief unter 0° noch flüssig ist; sie ist unstreitig ein Gemenge, welches vielleicht Benzin enthält. Ob dieser oder ein anderer Kohlenwasserstoff die von verschiedenen Chemikern angegebenen Verbindungen mit Schwefelsäure u. s. w. liefert, die nach den Angaben derselben den Benzinverbindungen analog zusammengesetzt sind, und einen Kohlenwasserstoff, welcher aus $C_{16} H_{16}$ besteht, enthalten, müssen weitere Untersuchungen entscheiden. Diesem Destillationsprodukte ähnlich verhalten sich nach einer Untersuchung von Croft die ölartigen Substanzen, welche man erhält, wenn man Kampher und Zimmtöl durch ein glühendes Rohr leitet. Aus den bisher angestellten Untersuchungen lässt sich nicht entscheiden, ob die Zimmtsäure der Benzoësäure analog aus einem Kohlenwasserstoffe und Kohlensäure, oder aus Benzin, mit einer andern Säure verbunden, welches das wahrscheinlichere ist, bestehe; für die letztere Meinung spricht die Umänderung der Zimmtsäure mit verdünnter Salpetersäure in Bittermandelöl, welches als aus Benzin und Ameisensäure, weniger 1 At. Wasser, zusammengesetzt angesehen werden kann, und in Benzoësäure, in welchem Falle nur derjenige Theil der Verbindung, welcher von der Säure herrührt, sich würde oxydirt haben, und der, welcher vom Benzin herrührt, unverändert geblieben sein würde.

Die Benzoëschwefelsäure, die Benzoësalpetersäure und die Zimmtsalpetersäure gehören zu einer Gruppe von Verbindungen, von denen man annehmen muss, dass sie aus einer unorganischen Säure und einer sogenannten organischen Säure bestehen. Die Capacität dieser Säuren richtet sich nach der unorganischen Säure; die organische ist damit verbunden, ohne auf die Sättigung Einfluss zu haben. Diese Gruppe zeigt auf eine klare Weise, wie mit jedem hinzukommenden Atom 1 Atom Wasser austritt, welches man sich so zu denken hat, dass da, wo z. B. 1 At. Benzin und 1 At. Kohlensäure sich berühren, 1 At. Wasser austritt, und dass da, wo 1 At. Benzoësäure und 1 At. Salpetersäure sich berühren, von dieser 1 At. Sauerstoff, und vom Benzin der Benzoësäure 1 Doppelatom Wasserstoff als Wasser austritt, so dass eine neue Säure entsteht, welche weder Benzin, noch Kohlensäure, noch Salpetersäure enthält, aber die übrig gebliebenen Atome in derselben relativen Lage wie vorher. In diesen drei Säuren können die beiden in jeder Säure enthaltenen Säuren nur schwache Verwandtschaft zu einander haben, welches man aus der geringen Wärmeentwickelung, welche bei ihrer Bildung

stattfindet, anzunehmen berechtigt ist. Dessen ungeachtet werden diese Verbindungen weder bei der gewöhnlichen Temperatur, noch beim Kochpunkte der Auflösungen durch einen Ueberschuss von Basis zersetzt. *(Journ. für prakt. Chem. XXII. S.* 193 — 199.)

Ueber die gleichzeitige Auflösung mehrerer Salze in Wasser, von Karsten.

Wenn zwei neutrale Salze mit einerlei Basis oder mit einerlei Säure, welche sich nach unseren Begriffen über die Wirkungen der chemischen Verwandtschaft nicht zersetzen, oder überhaupt wenn zwei Salze, deren Auflösungen in Wasser keinen schwer- oder unauflöslichen Niederschlag durch den Umtausch ihrer Bestandtheile bewirken, gemeinschaftlich der Einwirkung des Wassers ausgesetzt werden, so finden sich beide Salze in der gesättigten wässrigen Auflösung bei einer bestimmten Temperatur stets in demselben Verhältnisse. Es ist dabei ganz einerlei, ob das eine Salz mit dem andern innig gemengt ist, ob dieses die unterste, jenes die oberste Schicht in dem Auflösungsgefäss bildet, ob das eine Salz leicht auflöslich und das andere schwer auflöslich ist, und ob das eine im möglichst fein gepulverten Zustande und das andere in groben Stücken angewandt wird. Nur die Bedingung ist zu erfüllen, dass das Wasser in der gegebenen Temperatur vollständig gesättigt, und dass nach vollendeter Auflösung ein unaufgelöster Rückstand von beiden Salzen vorhanden sei.

Alle Erscheinungen, welche bei der Auflösung der Salze in den gesättigten wässrigen Auflösungen anderer Salze sich darbieten, lassen sich auf folgende fünf Fälle zurückführen:

1) Das Salz *A* sondert einen Theil des Salzes *B* aus der gesättigten wässrigen Auflösung des letztern, dagegen aber auch das Salz *B* einen Theil des Salzes *A* aus dessen gesättigter Auflösung ab, um das für eine bestimmte Temperatur stets gleich bleibende Verhältniss der Salze *A* und *B* in der gemeinschaftlichen wässrigen Auflösung herzustellen. Dies ist die Auflösung mit wechselseitiger Absonderung. Es mag das Salz *A* in die gesättigte Auflösung des Salzes *B*, oder das Salz *B* in die gesättigte Auflösung des Salzes *A* gebracht, oder es mögen die Salze *A* und *B* gemeinschaftlich in reinem Wasser aufgelöst werden, so wird die Auflösung bei gleich bleibender Temperatur stets dieselbe Zusammensetzung behalten; es wird also unter allen Umständen nicht allein das Verhältniss $A:B$, sondern auch das Verhältniss $A + B$ zum Auflösungswasser in jeder bestimmten Temperatur fest und unabänderlich sein.

2) Das Salz *A* wird von der gesättigten Auflösung des Salzes *B* in derselben Quantität aufgenommen, welche das zur Auflösung von *B* angewandte Wasser aufgelöst haben würde, wobei zugleich ein Theil des Salzes *B* ausgesondert wird. Dagegen löst die gesättigte wässrige Auflösung des Salzes *B* weniger von *B* auf, als es durch das zur Auflösung von *A* angewandte Wasser geschehen sein würde, und es bleibt die ganze Quantität von *A* in der Auflösung, ohne durch *B* theilweise ausgesondert zu werden. Dies ist die Auflösung mit einseitiger Absonderung. Auch in diesem Falle wird man für jede bestimmte Temperatur stets eine ganz gleich zusammengesetzte Auflösung erhalten, man mag *A* in die gesättigte Auflösung von *B*, oder *B* in die gesättigte Auflösung von *A* bringen, oder die Salze *A* und *B* gemeinschaftlich in reinem Wasser auflösen.

3) Das Salz *A* löst sich in der gesättigten Auflösung des Salzes *B* eben sowohl, als das Salz *B* in der gesättigten Auflösung des Salzes *A* auf, ohne dass dort eine theilweise Aussonderung von *B* und hier eine theilweise Aussonderung von *A* stattfindet. Dies ist die Auflösung ohne Absonderung. Bei den Salzen, welche zu dieser Abtheilung gehören, lassen sich Auflösungen von gleicher Zusammensetzung für jede bestimmte Temperatur nicht auf die Weise hervorbringen, dass das Salz *B* in einer gesättigten Auflösung von *A*, oder das Salz *A* in einer gesättigten Auflösung von *B* aufgelöst wird, sondern nur dadurch, dass ein Uebermaass von beiden Salzen nach der erfolgten Auflösung im Wasser unaufgelöst zurückbleibt. Wird nämlich das Salz *A* in die gesättigte Auflösung des Salzes *B* gebracht, so erhält man zwar, wie sich von selbst versteht, für jede bestimmte Temperatur ein bestimmtes Auflösungsverhältniss der Salze *A* und *B*, — und eben so auch, wenn das Salz *B* von der gesättigten Auflösung des Salzes *A* aufgenommen wird; allein die beiden Auflösungen sind unter sich verschieden, weil die Auflösungsfähigkeit von *A* durch *B*, und die von *B* durch *A* in einem solchen Grade erhöht wird, dass die Auflösung nicht mehr gesättigt bleibt; folglich auch nur alsdann eine ganz gleich zusammengesetzte Auflösung erhalten werden kann, wenn die gesättigte Auflösung von *A* nicht allein das Salz *B*, sondern auch noch eine neue Quantität von *A*, — und die gesättigte Auflösung von *B* nicht allein das Salz *A*, sondern auch noch eine neue Quantität von *B* aufzunehmen Gelegenheit findet. Wird dieser Bedingung Genüge geleistet, so bleibt auch für die Salzauflösungen ohne Absonderung das Verhältniss der Salze $A : B$, und das der Salzmenge $A + B$ zum Auflösungswasser für jede bestimmte Temperatur fest und unverändert.

4) Die beiden Salze werden gemeinschaftlich als ein schwer auflösliches Doppelsalz aus der Auflösung abgesondert. Die Zusammensetzung der zurückbleibenden wässrigen Auflösung wird sich nach den Umständen richten,

unter welchen die Salze auf einander einwirken, ganz besonders aber nach den Quantitäten, in welchen die Salze vorhanden sind.

5) Die beiden Salze sind in der gemeinschaftlichen wässrigen Auflösg. mit einander nicht verträglich, indem durch den Umtausch ihrer Bestandtheile und durch Umbildung ein schwer auflösliches Salz abgesondert wird. Dies ist der Erfolg, den man aus der sogenannten doppelten Wahlverwandtschaft zu erklären pflegt.

Die Fälle 4) und 5) scheiden aus dem Kreise der vorliegenden Betrachtung aus, weil das Resultat durch die angewandten Verhältnisse beider Salze bestimmt wird, und die Flüssigkeit daher keine gleich bleibende Zusammensetzung behalten kann, wogegen es bei den ersten drei Fällen für die gleichartige Zusammensetzung der Flüssigkeit ganz gleichgültig ist, in welchem Verhältnisse die unaufgelöst bleibenden Salze angewandt werden, und nur die Bedingung zu erfüllen bleibt, dass jedes von den aufzulösenden Salzen zur vollständigen Sättigung des Wassers in der gegebenen Temperatur in hinreichender Menge vorhanden sei.

Die unabänderlichen Mischungsgewichte oder die Verbindungen nach festen Verhältnissen, welche bei allen starren Körpern aufgefunden worden sind, die eine bestimmte Art bilden, werden also bei den flüssigen Verbindungen der Salze mit Wasser ebenfalls angetroffen, nur mit dem Unterschiede, dass das Verbindungsverhältniss nicht ein bei jeder Temperatur beständiges, sondern ein davon abhängiges ist. Die Lehre von den bestimmten Mischungsverhältnissen hat durch dies Verhalten der Auflösungen starrer Körper in Flüssigkeiten einen neuen Zuwachs erhalten. Auch dürften diese flüssigen Verbindungen vorläufig schon einiges Licht auf die Absorptionsphänomene werfen, nämlich auf die Verbindungen der elastisch-flüssigen mit den tropfbarflüssigen und mit einigen starren Körpern. Selbst für die noch unbekannten Gesetze, nach welchen sich die Gasarten durch einander verbreiten, dürfte jetzt vielleicht früher der Schlüssel gefunden werden, und es wird sogar begreiflich, dass auch das constante Verhältniss, in welchem das Sauerstoffgas und das Stickgas in unserer Atmosphäre angetroffen werden, keinen mechanischen, sondern einen wirklich chemischen Grund haben könne und haben müsse.

Aber nicht blos bei zwei, sondern auch bei drei und mehreren Salzen finden dieselben Gesetze Anwendung, und es wird einleuchtend, dass es bei den zur dritten Classe gehörenden Salzen eine grosse Menge von Sättigungsverhältnissen geben wird, wenn die Auflösungen des einen Salzes in den gesättigten Auflösungen der anderen erfolgen, dass aber das wahre Sättigungsverhältniss nur gefunden werden kann, wenn dem Auflösungswasser von allen

Salzen so viel dargeboten wird, dass von jedem derselben nach erfolgter Sättigung noch ein unaufgelöster Rückstand verbleibt. *(Journ. für prakt. Chem. XXII. S. 247 — 250.)*

H. Rose über das Verhalten des Arsenikwasserstoffgases zu Quecksilberchlorid.

Es ist bekannt, dass das Arsenikwasserstoffgas von allen metallischen Auflösungen besonders leicht durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid zersetzt wird, und dass man sich deshalb derselben bedient, sowohl um jede Spur von Arsenikwasserstoffgas zu zerstören, als auch um die Gegenwart dieses Gases anzuzeigen.

Die Zusammensetzung dieses Niederschlags ist indessen ganz unbekannt, und die Eigenschaften, welche man demselben zuschreibt, gewöhnlich unrichtig angegeben worden. Stromeyer scheint der einzige gewesen zu sein, welcher ihn untersucht hat. Nach ihm bildet das Arsenikwasserstoffgas mit einer Quecksilberchloridauflösung arsenige Säure und Quecksilberchlorür, und endlich ein Amalgam von Quecksilber und Arsenik.

Das Arsenikwasserstoffgas, welches der Verf. zu seinen Versuchen gebrauchte, entwickelte er aus einer gewöhnlichen Entbindungsflasche in der Kälte vermittels metallischen Zinks, arseniger Säure und verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Ehe das Gas in eine Auflösung von Quecksilberchlorid geleitet wurde, musste es durch eine mit Chlorcalcium angefüllte Röhre strömen. Da eine Auflösung von Quecksilberchlorid durch reines Wasserstoffgas nicht verändert wird, so konnte die Beimengung dieses Gases keinen Einfluss auf die Zusammensetzung des Niederschlags ausüben.

In der Quecksilberchloridauflösung entsteht durch hineingeleitetes Arsenikwasserstoffgas ein gelber Niederschlag, der einen Stich ins Bräunliche hat, und sich dadurch von der Fällung unterscheidet, welche durch Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas auf Quecksilberchloridauflösungen entsteht. Nach dem Filtriren, Aussüssen mit kaltem Wasser und schnellen Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure sieht der Niederschlag braungelb aus.

Wird bei der Erzeugung des Niederschlages nicht die ganze Menge des Quecksilberchlorids zersetzt, sondern leitet man weniger Arsenikwasserstoffgas in die Auflösung desselben, als zur vollständigen Zersetzung nothwendig ist, so schützt der Ueberschuss des aufgelösten Salzes den Niederschlag sehr gegen die Zersetzung vermittels des Wassers. Findet indessen der entgegengesetzte Fall statt, hat man alles Quecksilber aus der Auflösung

durch ein Uebermaass von Arsenikwasserstoffgas gefällt, hat man besonders eine verdünnte Auflösung angewandt, so wird der entstandene Niederschlag leichter zersetzt. Durch Aufbewahrung unter vielem Wasser in einer verschlossenen Flasche, nachdem er ausgesüsst worden ist, wird er schwarz, und besteht endlich aus blossen Quecksilberkügelchen. Die über diesen stehende Flüssigkeit giebt mit salpetersaurer Silberoxydauflösung einen Niederschlag von Chlorsilber, und nach Abscheidung desselben und Sättigung mit Ammoniak eine gelbe Fällung von arsenigsaurem Silberoxyd. Werden zu der Flüssigkeit einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, so entsteht durch Schwefelwasserstoffwasser sogleich eine gelbe Fällung von Schwefelarsenik.

Der Niederschlag zersetzt sich also durch eine lange dauernde Einwirkung von vielem Wasser in Quecksilber, in arsenige Säure und in Chlorwasserstoffsäure.

Diese Zersetzung ist vollkommen ähnlich der, welche durch Wasser in dem Niederschlag bewirkt wird, der in Quecksilberchloridauflösungen durch Phosphorwasserstoffgas erzeugt wird.

Die durch Wasser bewirkte ähnliche Zersetzung beider Niederschläge setzt auch eine Aehnlichkeit in der Zusammensetzung voraus; eine Vermuthung, welche sich durch eine quantitative Analyse bestätigte. Diese ergab nämlich 76,80 p. c. Quecksilber und 13,43 Chlor. Es ergiebt sich aus diesen Angaben, dass der Niederschlag aus Quecksilberchlorid und einem Arsenikquecksilber besteht, welches dem Arsenikwasserstoff entsprechend zusammengesetzt ist (2 As + 3 Hg). Eine nach der Formel $As_2\ Hg_3 + Hg_3\ Cl_3$ berechnete Zusammensetzung enthält im Hundert:

Quecksilber	77,00
Chlor	13,47
Arsenik	9,53
	100,00

Der durch Arsenikwasserstoffgas in Quecksilberchloridauflösungen erzeugte Niederschlag unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung von dem durch Phosphorwasserstoffgas darin bewirkten wesentlich dadurch, dass jener wasserfrei ist, dieser aber 3 Atome Wasser enthält. Dies ist der Grund, warum beide Niederschläge sich bei erhöhter Temperatur ganz verschieden verhalten.

Der Verf. hat auch Versuche mit dem Niederschlage angestellt, welcher durch Antimonwasserstoffgas in Quecksilberchloridauflösungen hervorgebracht wird. Dieser hat eine andere Zusammensetzung, als der, welcher durch Phosphor- und Arsenikwasserstoffgas in jener Auflösung sich erzeugt, woraus man auf eine Zusammensetzung des Antimonwasserstoffgases schlies-

sen kann, welche von der des Phosphor- und Arsenikwasserstoffgases abweicht. *(Pogg. Ann. LI. S. 423 — 427.)*

Kleinere Mittheilungen.

Filtrirflasche von Bolle. Der Verf. empfiehlt folgende Abänderung der Berzelius'schen Waschflasche auch zum Aufgiessen der zu filtrirenden Flüssigkeit selbst: Man ziehe ein Glasrohr in eine Spitze aus, deren Oeffnung man nach Bedürfniss erweitern kann. Ein zweites Glasrohr wird heberförmig gebogen. Beide Röhren werden in einen mit zwei passenden Löchern durchbohrten Kork gebracht, und mit diesem eine, mit der zu filtrirenden Flüssigkeit gefüllte Flasche verschlossen. Stürzt man nun die Flasche so um, dass die ausgezogene Spitze etwas tiefer als die Biegung des gebogenen Glasrohrs in die Flüssigkeit auf dem Filtrum taucht, so wird in gewissen Perioden letzteres sich von selbst füllen und keiner weitern Aufsicht bedürfen, als dass man von Zeit zu Zeit die Flasche füllt. Um die Flasche auf das Filtrum umgestürzt zu befestigen, bedient man sich eines mit einem entsprechenden Loche versehenen Tischchens, dessen Höhe durch Unterlagen und Auflagen (letztere Bretter von verschiedener Dicke und gleichfalls mit einem Loche versehen) nach Bedürfniss abgeändert wird. Einiger Gebrauch des Apparats giebt bald die nöthige Fertigkeit in Anwendung desselben, und lehrt die dabei noch nöthigen Handgriffe. *(Arch. der Pharm. XXIV. S. 297 — 298.)*

Arsenhaltiger Phosphor, von Brandes. Bei Bereitung von reiner Phosphorsäure aus Phosphor wurde durch die erhaltene Säure Schwefelwasserstoffgas geleitet; nach einiger Zeit entstand in der Flüssigkeit ein röthlichbrauner Niederschlag, der, nachdem er sich abgesetzt hatte, auf einem Filter gesammelt wurde; er mochte auf die Unze Phosphor ungefähr $\frac{1}{2}$ Gran betragen. Nach der Marsh'schen Methode geprüft, wurde ein deutlicher Anflug von Arsen daraus erhalten. Bei der behaupteten Gegenwart von Arsenik in den Knochen fragt es sich, ob nicht auch diese mitunter, und nicht allein eine unreine Schwefelsäure, die Ursache einer Spur Arsenik im Phosphor und der daraus bereiteten Phosphorsäure sein mag. *(Arch. d. Phar. XXIV. S. 318.)*

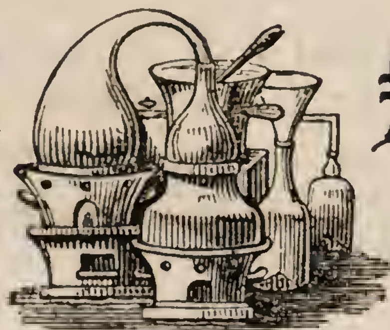
Seidene Beutelgaze zu Siebböden, von Meurer. In mehreren Seidenfabriken der französischen Schweiz wird vorzugsweise für die Mühlen eine Gaze verfertigt, die auch theilweise schon durch die Droguenwaarenhändler in die pharmaceutische Praxis Eingang gefunden hat. Aus mehrjähriger Erfahrung kann der Verf. die hieraus gefertigten Siebboden bestens empfehlen. Albert Jüngst in Dresden, Webergasse No. 145, hält ein Lager dieser Beutelgaze in zwei Breiten, die erste 37 Par. Zoll, die zweite 31 Par. Zoll; von jeder Breite finden sich 14 verschiedene Stärken von 00 — 12, wovon die Preise von 17 Gr. bis 3 Rthlr 8 Gr. differiren. *(Arch. der Pharm. XXIV. S. 328.)*

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu beziehen.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



13. März 1841. №. 11.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Lichtbrechungsvermögen einiger Flüssigkeiten, nach Becquerel und Cahours. — Lichtbrechungsvermögen mehrerer Flüssigkeiten, nach Deville. — Schröder über Aequivalentvolumen.

Lichtbrechungsvermögen einiger Flüssigkeiten, nach Becquerel und Cahours.

Brewster, der eine sehr grosse Zahl von Brechverhältnissen, jedoch häufig von unreinen Körpern, bestimmt hat, bediente sich eines sehr bequemen Verfahrens, das auch die Verf. mit einigen sogleich anzugebenden Abänderungen befolgt haben.

Das Verfahren von Brewster besteht darin, dass unter das Objectiv eines Mikroskops, und dasselbe berührend, eine recht ebene Glasplatte gelegt, und hierauf zwischen beide ein Tropfen der auf ihr Brechverhältniss zu untersuchenden Flüssigkeit gebracht wird. Es bildet sich dann unter dem Objectiv eine plan-concave Linse der Flüssigkeit, welche bewirkt, dass man die Stelle eines Körpers, dessen Bild immer an demselben Punkt erscheinen soll, verändern muss. Bezeichnet man dann mit n und n' die Brechverhältnisse zweier Flüssigkeiten für den Uebergang des Lichts aus Luft in diese Körper, mit D, d, d' die Abstände, vom Objectiv an gerechnet, in welche man ein Object versetzen muss, damit es unter dem Mikroskop gesehen werde, wenn zwischen dem Objectiv und der Platte folgweise Luft und eine der beiden Flüssigkeiten befindlich ist, so hat man die leicht zu findende Formel:

$$\frac{n-1}{n'-1} = \frac{\frac{1}{D} - \frac{1}{d}}{\frac{1}{D} - \frac{1}{d'}} = \frac{1 - \frac{D}{d}}{1 - \frac{D}{d'}}.$$

Man kann auf diese Weise nur das Brechverhältniss einer Flüssigkeit in Bezug auf das einer anderen finden.

Die Verf. haben dies Verfahren so abgeändert, dass sie, statt der Abstände D, d, d', die Anzahl P, p, p' der Abtheilungen an einem auf dem Objectträger befindlichen Mikrometer suchten, die zwischen zwei festen Strichen eines im Brennpunkt des Oculars vorhandenen Mikrometers begriffen sind. Diese Zahlen sind, wie leicht zu erweisen, den vorherigen proportional, so dass auch:

$$\frac{n-1}{n'-1} = \frac{1-\frac{P}{p}}{1-\frac{P}{p'}}.$$

Sie haben überdies den Vortheil, sich rascher und vielleicht genauer beobachten zu lassen.

Die Flüssigkeit, auf welche die Brechungsverhältnisse bezogen wurden, ist destillirtes Wasser; als mittleres Brechverhältniss für dasselbe haben wir $n = \frac{4}{3} = 1{,}333$ gesetzt.

Man kann übrigens diese Zahl geradezu bestimmen. Dazu braucht man nur zwischen das Mikroskop und den zu betrachtenden Gegenstand einen flüssigen Schirm mit parallelen Flächen einzuschieben. Man muss alsdann, wie leicht zu erweisen, den Gegenstand senken, um ihn noch in dem Mikroskop zu sehen; denn die Lichtstrahlen, obwohl noch parallel aus dem Schirm hervortretend, erleiden eine Ablenkung aus ihrer ursprünglichen Richtung. Bezeichnet man also mit e die Dicke des Schirms, und mit d die Grösse, um die man den Gegenstand aus seiner ursprünglichen Lage entfernen muss, so hat man:

$$d = e\left(\frac{n-1}{n}\right)$$

worin n das Brechungsverhältniss. Diese sehr einfache Formel kann auch direct das Brechverhältniss eines starren Körpers geben.

Bei Anwendung dieser Methode auf destillirtes Wasser fand man, als $e = 10$ Mm. war, $d = 2{,}502$ Mm. Man fand also:

$$\frac{n-1}{n} = 0{,}2502, \text{ und daraus } n = 1{,}3336,$$

d. h. $n = \frac{4}{3}$, da der Unterschied von 0,003 hier nichts bedeuten will.

Aus den Versuchen ergiebt sich Folgendes:

1) Körper von gleicher Zusammensetzung und, im flüssigen Zustande, wenig verschiedener Dichtigkeit besitzen ein zwischen enge Gränzen eingeschlossenes Brechverhältniss, während dieses dagegen mit der Verdichtung der Substanz wächst (z. B. beim Terpentinöl und Colophen).

2) Die flüssigen Kohlenwasserstoffe, von gleicher Dichte, haben ein desto beträchtlicheres Brechvermögen, als der Kohlenstoff darin mehr angehäuft ist. So z. B. besitzt das Retinolen (C_{32} H_{32}) ein weit grösseres Brechverhältniss als das Ceten (C_{32} H_{64}), welches, obgleich im flüssigen Zustande an Dichte wenig verschieden von ihm, doch weit weniger Kohlenstoff enthält.

3) Bei Flüssigkeiten, bestehend aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, sind Brechverhältnisse und Brechvermögen desto beträchtlicher, als die Substanz weniger Sauerstoff enthält, vorausgesetzt, dass die Dichtigkeit dieser Körper nicht sehr verschieden ist. Wenn aber die Dichtigkeit sehr variirt, kann das Gegentheil eintreten, was offenbar beweist, dass die Dichtigkeit des Körpers im flüssigen Zustande ein Element von grossem Einflusse ist. Der Cuminäther, welcher in 100 weniger Sauerstoff enthält, als der Benzoëäther, besitzt ein geringeres Brechverhältniss, als der letztere; allein beim ersteren ist auch die Dichte geringer, als die des Wassers; bei letzterem dagegen grösser. Aehnliches gilt vom Essigäther und Oxaläther.

4) Bei isomeren und im flüssigen Zustand fast gleiche Dichtigkeit besitzenden Körpern; wie z. B. dem essigsauren Methylen und dem Ameisenäther, sind auch die Brechverhältnisse identisch.

5) In dem Maasse, als bei Körpern von derselben Familie das Chlor, Brom oder Jod sich anhäuft; wächst das Brechverhältniss, vielleicht wegen Zunahme der Dichtigkeit dieser Körper im flüssigen Zustande.

6) Endlich wurde beobachtet, dass noch ein anderes Element einen sehr merkbaren Einfluss auf das Brechverhältniss ausübt, nämlich die Dickflüssigkeit der Substanz.

Es wurde auch untersucht, ob bei Gemengen solcher Flüssigkeiten, die ohne chemische Einwirkung auf einander sind, das Brechverhältniss des Gemenges gleich sei den Brechverhältnissen der Bestandtheile zusammengenommen. Nach verschiedenen hierüber gemachten Versuchen scheint das Gesetz beinahe richtig. Hier einige dieser Resultate:

Gemenge von Alkohol und Elemiöl.

	n.	$n^2 - 1$	Dichte bei 9° C.
Alkohol	1,357	0,841	0,802
Elemiöl	1,475	1,175	0,849
1,258 Vol. Alkohol / 1,000 — Oel	1,411	0,990 beob. / 0,990 berechn.	0,823
1,937 Vol. Alkohol* / 1,000 — Oel	1,397	0,952 beob. / 0,955 berechn.	0,818

* Die Zusammensetzung der Gemenge aus deren Dichtigkeit berechnet.

Gemenge von Wachholder und Chlorwasserstoff-Terpentinöl.

	n	$n^2 - 1$	Dichte bei 9° C.
Wachholderöl	1,476	1,175	0,8635
Chlorwasserstoff-Terpentinöl	1,488	1,214	1,019
0,931 Vol. Wachholderöl * / 1,000 — Chl. Terp.	1,479	1,187 beob. / 1,195 berechn.	0,944.

P (für Luft) 20,8
p' (für Wasser) 34,33

Mittlere Brechverhältnisse oder n.
Angenommen für Wasser.
$n = 1,333 = \frac{4}{3}$.

	p'.	n.
Terpentinöl	47	1,471
Citronenöl	47,5	1,475
Elemiöl	47,5	1,475
Wachholderöl	47,5	1,475
Tereben	48	1,479
Terebilen	48	1,479
Kubebenöl	49,5	1,490
Colophen	53,5	1,517
Colophilen	53,5	1,517
Eupion	40,33	1,409
Ceten	45	1,463
Benzen	51,5	1,504
Cinnamen	56	1,531
Retinolen	65,5	1,577
Cymen	48,75	1,485
Naphtha	40,33	1,409
Retinylen	53,5	1,517
Retinnaphthen	51	1,500
Naphthol	45,3	1,467
Kohlenwasserstoff der Aethalsäure	44,5	1,450
Aether	36	1,357
Hydrobrom-Aether	41	1,417
Hydrojod-Aether	52,75	1,512
Ameisenäther	36,33	1,361
Essigäther	37	1,370
Oxaläther	39,75	1,406
Oenanthäther	42	1,427

* Die Zusammensetzung der Gemenge aus deren Dichtigkeit berechnet.

P (für Luft) 20,8 p (für Wasser) 34,33	Mittlere Brechverhältnisse oder n. Angenommen für Wasser. $n = 1{,}133 = \frac{4}{3}$. p'.	n.
Citronenäther	44	1,446
Brenzcitronenäther	44	1,446
Kampheräther	45,5	1,459
Cuminäther	51,5	1,504
Benzoëäther	52,5	1,511
Essigsaures Methylen	36,33	1,361
Ameisenäther	36,33	1,361
Benzoilhydrür	58,5	1,545
Salicilhydrür	65	1,570
Absoluter Alkohol	36,33	1,361
Essigsäure, krystallisirte	37,5	1,376
Terpentinöl	47	1,471
Chlorwasserstoff dito, flüssig	49	1,488
Bromwasserstoff dito dito	52,5	1,510
Monochlorotereben	55,33	1,531
Chlorür	57,5	1,540
Våleriansäure	39,8	1,406
Chlorovalerisinsäure	50,5	1,497
Chlorovalerosinsäure	52,5	1,510
Benzen	51,5	1,504
Nitrobenzid	60,33	1,554
Chlorkohlenwasserstoff	44	1,446
Bromkohlenwasserstoff	56,5	1,534
Aceton	37,5	1,376
Essigsaures Amilen	39,75	1,406
Nelkenöl	51,5	1,504

(*Pogg. Ann. LI. S.* 427 — 433.)

Lichtbrechungsvermögen mehrerer Flüssigeiten, nach Deville.

Die Bestimmung geschah mittels des Babinet'schen Goniometers, welches mit Hülfe einiger Vorsichtsmassregeln noch sehr geringe Unterschiede (z. B. Zehntausendstel) in dem Brechverhältniss der Körper nachzuweisen erlaubt. So konnte dies Verhältniss bei regelmässig fortschreitenden Mischun-

gen aus Alkohol und Wasser mit vieler Genauigkeit bestimmt werden, und es ergab sich dadurch, dass diejenige aus gleichen Atomen beider Bestandtheile, d. h. die mit 0,20 Wasser, bei der, nach RUDBERG, die Zusammenziehung ihr Maximum erlangt, auch das Maximum des Brechverhältnisses besitzt. Die Brechvermögen zeigen, wie zu begreifen, kein Maximum, da die Dichtigkeit schneller wächst, als das Brechverhältniss. — Die Essigsäure besitzt auch ein Maximum des Brechverhältnisses beim Maximo ihrer Dichtigkeit, und dicht bei diesem Maximo ein Minimum des Brechvermögens. Dies rührt daher, dass die Dichte weit langsamer abnimmt, als das Brechverhältniss.

Isomere Körper zeigen ein gleiches Brechverhältniss, doch nur dann, wenn sie auch gleiche Dichtigkeit und gleichen Grad von Dickflüssigkeit (Viscosität) besitzen. Die meisten mit dem Terpentinöl isomeren ätherischen Oele, also von der Zusammensetzung C_5 H_8, die an Dichtigkeit und flüssiger Beschaffenheit einander fast gleichen, sind in diesem Fall. Essigsaures Methylen und Ameisenäther besitzen, gleich nach ihrer Reinigung, genau das nämliche Brechverhältniss.

Die Dickflüssigkeit vergrössert bei isomeren Flüssigkeiten das Brechverhältniss bedeutend. Zwei isomere Körper von gleicher Dichtigkeit und analogen chemischen Eigenschaften zeigen, wegen ungleicher Dickflüssigkeit, sehr grosse Unterschiede in ihren optischen Eigenschaften. Die neulich von DUMAS und STASS entdeckte Chlorovalerisinsäure z. B. ist bei 15° C. so dickflüssig, dass man sie kaum aus einer Flasche in die andere giessen kann, während sie bei 30° C. die Dünnflüssigkeit des Wassers besitzt. Beim Uebergang aus dem letzteren Zustand in den ersten ist die Verschiebung des Spectrums oder die Zunahme des Brechverhältnisses zu bedeutend, als dass sie alleinig dem Anwuchs der Dichtigkeit des Körpers bei seinem Erkalten zugeschrieben werden könnte. Es ist daher sehr nöthig, die Temperatur, bei welcher man beobachtet, anzugeben. Folgende Resultate sind die Mittel aus wenigstens zwei, und zuweilen vier übereinstimmenden Beobachtungen bei 15° C:

Wasser		1,3336 bis 1,3339
Alkohol, absoluter		1,3633
—	mit Spuren Wasser	1,3639
—	„ 0,02 Wasser	1,3641
—	„ 0,10 —	1,3653
—	„ 0,20 —	1,3662
—	„ 0,30 —	1,3651
—	„ 0,40 —	1,3633
—	„ 0,45 —	1,3629
—	„ 0,50 —	1,3621

Alkohol, mit 0,60 Wasser	1,3592
— „ 0,70 —	1,3544
— „ 0,80 —	1,3471
— „ 0,90 —	1,3407
— käuflicher, mit nahe 0,20 W.	1,3660
Aether, rein	1,3562
Essigsäure, krystallisirte	1,3757
— beim Maximo der Dichte	1,3781
— bei 1,0720 Dichte	1,3712
— „ 1,063 —	1,3701
Terpentinöl	1,472
— verdicktes, bei einer Temp. von nahe 40° C., wo es sehr dünnflüssig ist	1,4898
— verdicktes und kaltes	1,4938
Flüssiger Terpentinkampher	1,4848
Bromwasserstoff-Terpentinkampher, flüssig	1,5109
Terpentinöl-Chlorür	1,5448
Tereben	1,474
Chlorotereben	1,5294
Monochlorotereben	1,5186
Terebilen	1,4735
Colophen	1,5212
Colophilen	1,5175
Citronenöl	1,472
— altes	1,4808
Elemiöl	1,4718
Copaivaöl, rein	1,471
— alt	1,504
Chlorovalerosinsäure	1,4814
Chlorovalerisinsäure	1,4722
Valeriansäure	1,406
Retinilen	1,5214
Retinnaphten	1,4975
Gewürznelkenöl	1,502
Kohlenwasserstoff der Aethalsäure	1,4508
Wachholderöl	1,474
Orangeöl	1,474
Bigaradeöl	1,476
Bergamottöl	1,468

Pfeffermünzöl, trocken	1,4663
— feucht	1,465
Essigsaures Methylen	1,3631
Ameisensäure	1,3639
Petrolen	1,4855

(*Pogg. Ann. LI. S.* 433 — 436.)

Schröder über Aequivalentvolumen.

Die Lehre von den Aequivalentvolumen ist neuerdings so wichtig geworden, dass wir nicht umhin können, auch die vorliegende Arbeit, die in ihren Folgerungen für jetzt vielleicht etwas zu weit geht, möglichst ungekürzt mitzutheilen. In mehreren Hauptresultaten wird man die Uebereinstimmung mit Kopp bemerken, auch in Bezug auf das Atomgewicht des Silbers. Der Verf. leidet aus seinen Sätzen auch einen Beweis für die Davy'sche Theorie der Sauerstoffsäuren her.

Der Verf. beginnt mit Aufstellung seiner Hauptsätze:

I. Das Aequivalentvolumen eines zusammengesetzten Körpers ist die Summe der Volume, welche seinen Bestandtheilen oder Elementen zukommen. Es ist dies das Grundgesetz, wonach sich die Dichtigkeit zusammengesetzter, sowohl gasförmiger, als flüssiger, als fester Körper richtet.

II. Jedes Element existirt jedoch in verschiedenen Verbindungen in solchen ungleichen (polymorphen) Zuständen, dass das Volumen seines Aequivalents im Verhältniss der Zahlen 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : ... veränderlich ist. Es ist dies das Condensationsgesetz, oder das Gesetz der polymorphen Zustände der Elemente in ihren Verbindungen.

III. Die Condensation des einen oder anderen Elementes eines zusammengesetzten Körpers kann in ein und derselben Verbindung veränderlich sein. Diese Polymorphie der Elemente in Verbindungen, welche in Rücksicht der Anzahl der verbundenen Gewichtsäquivalente identisch sind, begründet die Relation der Körper, welche man Isomerie nennt.

IV. Das Gesetz des Isomorphismus der Körper scheint sich aussprechen zu lassen, wie folgt:

a) Einfache Körper sind isomorph, wenn dieselben innerhalb bestimmter Temperaturgränzen ein nahe gleiches Aequivalent Volumen haben.

b) Zusammengesetzte Körper sind isomorph, wenn sie aus isomorphen Elementen ähnlich zusammengesetzt sind; d. h. wenn die entsprechenden Elemente derselben in solchen Condensationen in den entsprechenden Verbindungen enthalten sind, bei welchen ihre Aequivalentvolumen genäherte Werthe sind.

c) Es scheint sogar, dass zusammengesetzte Körper häufig auch dann isomorph sind, wenn sie nur ein nahe gleiches Aequivalentvolumen haben, ohne dass eine völlige Analogie ihrer Zusammensetzung bestände; also ohne Isomorphismus ihrer Elemente.

Da diese Gesetze für alle Körper in den verschiedensten Aggregatzuständen gelten, wenn man ihre Aequivalentvolumen bei irgend einer fixen und willkührlichen Temperatur, z. B. bei 0°, vergleicht; so folgt daraus, dass sie die wahre Constitution der Körper auch bei jeder anderen Temperatur ausdrücken müssen. Sie enthalten daher das Gesetz der Dichtigkeit der Körper bei allen Temperaturen. Und da hiernach das Aequivalentvolumen eines zusammengesetzten Körpers beständig gleich bleibt der Summe der Volumina seiner Bestandtheile, welche Veränderungen dasselbe auch mit der Temperatur erleiden mag, so ergiebt sich hieraus nachstehendes Gesetz über die Ausdehnung zusammengesetzter Körper durch die Wärme:

V. Die Ausdehnung eines zusammengesetzten Körpers durch die Wärme ist die Summe der Ausdehnungen, welche seine Bestandtheile selbst in jenen Condensationszuständen erleiden, die denselben in der fraglichen Verbindung eigen sind.

Diese Beziehung der Ausdehnung zusammengesetzter Körper durch die Wärme hängt ohne Zweifel zusammen mit einer ähnlichen ihrer specifischen Wärme.

VI. Die specifische Wärme eines zusammengesetzten Körpers ist die Summe der specifischen Wärmen, welche seinen Bestandtheilen in jenen Condensationszuständen zukommt, in welchen dieselben in der fraglichen Verbindung enthalten sind.

Die beiden letzten Gesetze sind durch Beobachtung bis jetzt noch nicht bestätigt. Ueber die vier ersten ist im Besondern Folgendes zu erwähnen:

Was zunächst die Gase betrifft, so wird man leicht bemerken, dass das Gesetz der Dichtigkeit von Verbindungen, so wie das Condensationsgesetz, offenbar durch eine Menge längst bekannter Thatsachen festgestellt sind. Nur wusste man bisher nicht, ob die einfachen Condensationen, welche bei Verbindungen gasförmiger Körper wahrgenommen werden, aufzufassen sind als Condensationen des Volumens der Verbindung selbst in Vergleich zu

dem Volumen der Elemente, oder als Condensationen des einen oder des andern Elementes der Verbindung. Bei flüssigen und festen Körpern ist es nun allgemein das eine oder andere Element, welches eine Condensation erkennen lässt, wenn es in Verbindung tritt. Nach Analogie müssen wir hieraus schliessen, dass das Gleiche auch bei den Gasen der Fall ist. Eine nach dem ausgesprochenen Principe durchgeführte Revision der bei gasförmigen Verbindungen beobachteten Condensationen führt uns dahin, die Gase in Rücksicht auf die ihnen eigenthümlichen Condensationen ganz anders zu gruppiren, als es bisher geschehen ist, und giebt zu einer Reihe interessanter Bemerkungen Anlass. Der Verf. will später auch zeigen, dass diejenigen Körper, deren Aequivalentvolume im flüssigen oder fesen Zustand in einfachen Verhältnisen stehen, auch Ausdehnungen in den gasförmigen Zustand zeigen, welche in einfachen Verhältnissen stehen.

Folgende Tabelle der einfachen Körper enthält in der ersten Columne den Namen und das chemische Zeichen; in der zweiten das Mischungsgewicht nach Berzelius, nur ist das Mischungsgewicht des Silbers halbirt, und das ältere Mischungsgewicht des Wismuths wieder hergestellt. Die dritte Columne giebt das specifische Gewicht des Körpers im flüssigen oder festen Zustande, je nachdem derselbe bei 0° in einem oder anderem bekannt ist (im Original mit Angabe des Beobachters oder der Quelle). Die vierte Columne enthält das beobachtete Aequivalentvolumen, d. h. den Quotient aus dem Mischungsgewicht, dividirt durch das specifische Gewicht im festen oder flüssigen Zustand. Wenn das letztere nicht bekannt ist, so ist das Aequivalentvolumen so angegeben, wie dasselbe in einer Mehrzahl von Verbindungen des Körpers angetroffen wird; es ist in sofern hypothetisch, als man nicht mit Bestimmtheit wissen kann, ob der fragliche Körper im isolirten Zustande die gleiche Condensation haben würde, die man in seinen Verbindnngen wahrnimmt. Die folgenden Columnen enthalten Multipla und Submultipla des Aequivalentvolumens, welche in Verbindungen des betreffenden Körpers angetroffen werden. Die einfachen Stoffe sind ungefähr geordnet nach der zunehmenden Grösse ihres Aequivalentvolumens, indem diese nicht ohne einige Beziehungen zu ihren Eigenschaften ist.

Name des Körpers.	Mischungs-gewicht.	Spec. Gewicht.	Aequival. Volum.	Multipla und Submultipla.
O				
Sauerstoff	100,00		33,8	2. $\frac{1}{2}$.
H				
Wasserstoff	6,2398		39,3	$\frac{4}{5}$? $\frac{2}{3}$?
C				
Kohlenstoff	76,433			
Diamant		3,52	21,7	2. 4.
Graphit		2,144	35,6	$\frac{3}{5}$.
Co				
Cobalt	368,991	8,7	42,4	
Fe				
Eisen, rein, geschmolzen	339,213	7,844	43,2	
Mn				
Mangan	345,887	8,013	43,2	
Cu				
Kupfer, rein, gegossen	395,695	8,897	44,5	
Ni				
Nickel	369,676	8,279	44,7	
Pd				
Palladium	665,90	11,8	56,4	
Pt				
Platin	1233,499	21,74	56,7	
Ti				
Titan	303,662	5,3	57,3	
Zn				
Zink	403,226	6,861	58,8	
Rh				
Rhodium	651,387	11,00	59,2	
Au				
Gold, gegossen	1243,013	19,258	64,1	
Ag				
Silber, gegossen . . .	675,803	10,414	64,9	
Ir				
Iridium	1233,499	19,50	63,3	
W				
Wolfram	1183,00	17,22	68,7	
Cr				
Chrom	351,815	5,09	69,1	$\frac{3}{2}$.
Mo				
Molybdän	598,520	8,6	69,6	

Name des Körpers.	Mischungs-gewicht.	Spec. Gewicht.	Aequival. Volum.	Multipla und Submultipla.
As Arsenik, geglüht . . .	470,042	5,959	78,88	$\frac{3}{2}$.
N Stickstoff, fest	88,518		78,5	$\frac{3}{2}$. $\frac{6}{5}$.
Mg Magnium	158,352		78,5	$\frac{2}{3}$.
Ca Calcium	256,019		78,9	$\frac{2}{3}$.
Cd Cadmium, geschmolzen .	696,767	8,604	81,0	
Hg Quecksilber	1265,82	13,598	93,1	
Sr Strontium	547,285		102,9	$\frac{5}{6}$. $\frac{1}{2}$.
Ba Baryum	856,88		166,3	$\frac{3}{2}$. $\frac{1}{2}$.
P Phosphor	196,143	1,77	110,8	$\frac{4}{5}$.
S Schwefel	201,163	1,98	101,6	$\frac{4}{5}$. $\frac{3}{2}$. $\frac{1}{3}$.
Se Selen	495,483	4,32	114,7	$\frac{4}{5}$. $\frac{3}{2}$.
Sn Zinn	735,294	7,291	100,8	
Pb Blei	1294,498	11,445	113,1	
A Antimon	806,452	6,702	120,4	
Bi Wismuth	1330,37	9,83	135,3	
J Jod, fest	789,75	4,948	159,6	$\frac{2}{3}$.
Br Brom, flüssig	489,153	2,966	164,9	$\frac{2}{3}$.
Cl Chlor, flüssig	221,326	1,33	166,4	$\frac{2}{3}$.
Na Natrium	290,897	0,935	311,1	$\frac{1}{3}$. $\frac{1}{2}$.
K Kalium	489,92	0,865	556,4	$\frac{1}{3}$. $\frac{1}{2}$.

Wir sehen, dass Eisen, Mangan, Cobalt, Nickel und Kupfer ein nahe gleiches Aequivalentvolumen haben. Sie bilden eine durch den Isomorphismus verbundene Gruppe. Ganz das Gleiche gilt beziehungsweise von Silber und Gold; von Wolfram, Chrom und Molybdän; von Chlor, Brom und Jod; von Schwefel und Selen; von Calcium und Magnium etc. Ausserdem bemerken wir im Allgemeinen, dass diejenigen Körper am leichtesten in allen Verhältnissen zusammenschmelzen und am schwersten von einander zu trennen sind, deren Aequivalentvolumen genäherte Werthe sind. Dies gilt z. B. von Phosphor, Schwefel und Selen; von Zinn und Blei; von Gold und Silber; von Eisen, Mangan, Cobalt, Nickel und Kupfer; ja der Umstand, dass gerade mit diesen Metallen der Kohlenstoff leicht in unbestimmten Verhältnissen in Verbindung tritt, und dass das Aequivalentvolum des Kohlenstoffs, doppelt genommen, genau dem des Eisens gleich ist, führt, in Berücksichtigung noch anderer Beziehungen, zu der Vermuthung, dass das Aequivalent des Kohlenstoffs, dessen Volum ohnehin unverhältnissmässig kleiner ist, als das aller anderen Körper, vielleicht verdoppelt werden muss.

Es scheint, dass auch die A u f l ö s l i c h k e i t in Flüssigkeiten von einer genäherten Gleichheit der Aequivalentvolumen abhängig ist; und im Zusammenhang damit wissen wir, dass die einfachen Gase, deren Aequivalentvolumen alle gleich sind, sich in allen Verhältnissen gleichförmig mischen.

Um den Grad der Condensation der Elemente in einer V e r b i n d u n g auszudrücken, nimmt der Verf. das Aequivalentvolum des Elements im isolirten Zustande, nach obiger Tabelle, als Einheit an, und setzt die Zahl, welche angiebt, wie viel mal das Element mit d i e s e m V o l u m in Verbindung ist, rechts u n t e r das chemische Zeichen des Elements, indem man die Zahlen rechts ü b e r dem Zeichen für die Bezeichnung der M i s c h u n g s g e w i c h t e beibehält. Auf diese Weise zeigen sich, ohne irgend eine Aenderung, die bisher üblichen chemischen Formeln brauchbar, um nicht nur die Anzahl der G e w i c h t s ä q u i v a l e n t e, sondern auch die Anzahl der V o l u m e n ä q u i v a l e n t e in einer Verbidung auszudrücken, oder die C o n d e n s a t i o n, welche den Bestandtheilen derselben eigen ist. Die E i n h e i t des Aequivalentvolums wird nicht geschrieben, wie dies auch für die Einheit des Gewichtsäquivalents nicht üblich ist.

In den nachfolgenden Tabellen sind die chemischen Formeln in dieser Weise in der ersten Columne ausgedrückt; die zweite Columne enthält das Gewichtsäquivalent; die dritte das specifische Gewicht; die vierte das b e o b a c h t e t e Aequivalentvolum; und die fünfte das aus den Elementen in ihren Aequivalentvolumen, mit Rücksicht auf ihre verschiedenen Condensationszustände, durch Summation b e r e c h n e t e Aequivalentvolum der betreffenden Verbindung. Der b e r e c h n e t e Werth enthält, wie man sehen wird, in den

meisten Fällen keinen Fehler, der ein Hundertel übersteigt; und in sehr vielen Fällen kann er für völlig genau gehalten werden.

Es folgt zunächst eine Tabelle von Oxyden von der Form R O, so wie des Wassers und des Wasserstoffsuperoxyds, in welchen ein Aequivalent Sauerstoff mit dem Volum 33,8 enthalten ist.

Formel.	Gewichts-Aequivalent.	Spec. Gewicht.	Aequival. Volum.	Berechnetes Aequivalent-Volumen.
H^2_2 O . . . . Wasser	112,48	1,0	112,5	112,4
H^2_2 O^2_2 . . . . Wasserstoffsuperoxyd	212,48	1,452	146,3	146,2
Cu O . . . . Kupferoxyd	495,695	6,4	77,5	78,3
Zn O . . . . Zinkoxyd	503,226	5,432	92,6	92,6
Kd O . . . . Kadmiumoxyd	797,767	6,95	114,8	114,8
Pb O . . . . Bleioxyd	1394,498	9,50	146,8	146,9
Ca O . . . . Kalk	356,019	3,16	112,7	112,7
Mg O . . . . Bittererde	258,352	2,3	112,3	112,3
Ba O . . . . Baryt	956,88	4,73	202,3	200,1
$Sr_{\frac{3}{4}}$ O . . . . Strontian	647,285	3,93	164,7	162,4
$Na_{\frac{1}{3}}$ O . . . . Natron	390,897	2,80	139,6	137,5
$K_{\frac{1}{3}}$ O . . . . Kali	589,916	2,66	221,8	222,6

Die Radicale der Alkalien erleiden, wie man aus dieser Tabelle sieht, eine Condensation auf ein Drittel ihres Volums, wenn sie mit dem Sauerstoff sich verbinden. Die Radicale der Schwermetalle verändern ihr Volumen nicht. Das Aequivalentvolumen der Radicale von Kalk und Bittererde ist allerdings aus ihren Oxyden hypothetisch abgeleitet; sie kommen aber in verschiedenen anderen Verbindungen mit einem damit in einfachem Verhältnisse stehenden Volumen vor. Kalk und Bittererde sind bekanntlich isomorph; man sieht,

dass sie ein genau gleiches Aequivalentvolumen haben, und aus isomorphen Elementen ähnlich zusammengesetzt sind.

Auch in den Oxyden von der Form $R^2 O^3$ ist ein Aequivalent Sauerstoff mit dem Volum 33,8 enthalten, wie man aus nachstehender Tabelle sieht.

Formel.	Gewichts-Aequivalent.	Spec. Gewicht.	Aequival. Volum.	Berechnetes Aequivalent-Volumen.
$As^2_3 O^3_3$ . . . . Arsenige Säure, undurchsichtig	1240,084	3,699	335,2	338,1
$Sb^2_2 O^3_3$ . . . . Antimonoxyd	1912,904	5,56	344,0	342,2
$Fe^2_2 O^3_3$ . . . . Eisenglanz	978,409	5,225	187,3	187,8
$Co^2_2 O^3_3$ . . . . Kobaltoxyd	1037,983	5,60	185,4	186,2
$Cr^{2}_{\frac{3}{4}} O^3_3$ . . . . Chromoxyd	1003,631	5,21	192,6	193,6
$Bi^2_2 O^3_3$ . . . . Wismuthoxyd, geschmolzen	2960,74	8,211	360,6	372,0

Arsenige Säure und Antimonoxyd sind isomorph, weil das Arsenik in der arsenigen Säure in einem solchen Condensationszustande enthalten ist, dass sein Volum dem des Antimons genähert ist. Ohne Zweifel ist das metallische Arsenik unter dem nämlichen Volum mit dem metallischen Antimon verbunden, mit welchem es bekanntlich sich stets zusammenfindet.

Das Chrom scheint nicht isomorph mit Eisen und Kobalt; aber Chromoxyd ist isomorph mit Eisenoxyd und Kobaltoxyd, weil das Chrom im Chromoxyd in einem solchen Condensationszustande enthalten ist, dass sein Volum dem des Eisens und Kobalts nahe gleich ist. Es haben sich nämlich im Chromoxyd 3 Vol. Chrommetall zu 2 Vol. condensirt. Wir haben in diesen fünf Fällen eine Art zergliederter Isomorphie vor Augen.

Das Wismuthoxyd stimmt nicht genau mit der Berechnung. Es wäre aber gewiss sehr voreilig, wenn man daraus schliessen wollte, die Volumentheorie sei nicht allgemein, oder nicht exact. Es existiren nämlich ohne Zweifel alle die angeführten sechs Oxyde in b i m o r p h e n Zuständen. Die glasige arsenige Säure ist $= As_{\frac{2}{3}} O_{\frac{1}{2}}$, Aequivalentvol. 304,9, sp. Gew. 3,739.

Betrachten wir nun einige Oxyde von der Form $R O_2$, so finden wir, dass darin der Sauerstoff genau mit der H ä l f t e des Volums enthalten ist,

welches er in den bisher erwähnten Oxyden einnimmt, indem 2 Aequivalente Sauerstoff genau das Volum 33,8 einnehmen, wie man aus folgender Tabelle sieht.

Formel.	Gewichts-Aequivalent.	Spec. Gewicht.	Aequival. Volum.	Berechnetes Aequivalent-Volumen.
$Sn\,O^2_1$ . . . . Zinnstein	935,294	6,952	134,5	134,6
$Ti^3_2\,O^2_1$ . . . . Titansäure	503,662	4,18	120,5	119,7
$Sb\,O^2_1$ . . . . Antimonige Säure	1906,452	6,525	154,2	154,2
$Mo\,O^3_1$ . . . . Molybdänoxyd	798,520	5,666	140,9	138,2

Titan und Zinn sind nicht isomorph; aber Zinnstein und Titansäure sind isomorph, weil das Titan in der Titansäure in einem solchen Condensationszustande enthalten ist, dass sein Volum mit dem des Zinns näher übereinstimmt. Da übrigens die Isomorphie selbst nichts Vollkommenes ist, so bedingt dieselbe natürlich auch nicht eine völlige Gleichheit der Aequivalentsvolumen. Die entsprechenden Winkel isomorpher Gestalten differiren um 1 bis 4 Grade. Vielleicht findet man später eine Abhängigkeit dieser Differenz der Krystallwinkel von der Differenz der Aequivalentvolumen der isomorphen Körperelemente.

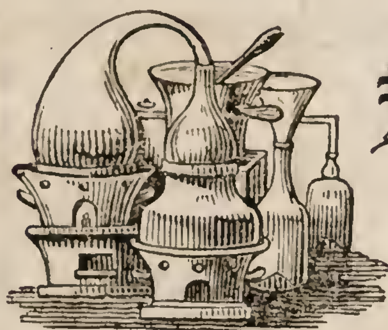
In einigen Oxyden von der Form $R_2\,O$ ist ein Aequivalent Sauerstoff mit dem Volum $2 \times 33{,}8 = 67{,}6$ enthalten. Als:

Formel.	Gewichts-Aequivalent.	Spec. Gewicht.	Aequival. Volum.	Berechnetes Aequivalent-Volumen.
$Cu^2_2\,O_2$ . . . . Kupferoxydul	891,39	5,721	155,0	156,6
$Ag^2_2\,O_2$ . . . . Silberoxyd	1451,607	7,25	200,2	197,4
$Hg^2_2\,O_2$ . . . . Quecksilberoxydul	2631,645	10,69	236,2	253,8

(Schluss folgt.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



20. März 1841. №. 12.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Schröder über Aequivalentvolumen.

(Schluss.)

In nachfolgenden drei Oxyden ist ein Aequivalent Sauerstoff mit dem Volum $\frac{3}{2} \times 33{,}8 = 50{,}7$ enthalten.

Formel.	Gewichts-Aequivalent.	Spec. Gewicht.	Aequival. Volum.	Berechnetes Aequivalent-Volumen.
$Mn\,O^3_2$ . . . . . . Manganoxydul	445,887	4,726	94,4	93,9
$Mn\,O^2_3$ . . . . . . Manganhyperoxyd	545,887	3,75	145,5	144,6
$Mo\,O^3_{\frac{9}{2}}$ . . . . . . Molybdänsäure	898,520	3,49	257,3	256,5

In den folgenden Oxyden sind vier Aequivalente Sauerstoff mit dem Volum $3 \times 33{,}8$ oder sechs Aequivalente mit dem Volum $5 \times 33{,}8$ enthalten. Also ein Aequivalent O mit dem Volum $\frac{3}{4} \times 33{,}8 = 25{,}3$ oder $\frac{5}{6} \times 33{,}8 = 28{,}2$; oder $\frac{4}{3} \times 33{,}8 = 45{,}1$.

Formel.	Gewichts-Aequivalent.	Spec. Gewicht.	Aequival. Volum.	Berechnetes Aequivalent-Volumen.
$Sn\,O_{\frac{3}{4}}$ . . . . Zinnoxydul, geglüht	835,294	6,639	125,8	126,1
$Pb\,O^2_{\frac{3}{2}}$ . . . . Braunes Bleisuperoxyd	1494,498	9,19	162,6	163,8
$Ag^2_2\,O_{\frac{4}{3}}$ . . . . Silberoxyd	1451,607	8,256	175,8	174,9
$Hg\,O_{\frac{5}{6}}$ . . . . Quecksilberoxyd	1365,823	11,29	721,0	121,2

Das Zinnoxydul hat ohne Zweifel noch eine isomere Modification, in welcher es wahrscheinlich das Volum Sn O = 134,6 hat, das ist (Vol. Sn = 100,8) + (Vol. O = 33,8) + (Vol. O = 33,8) = 134,6; und das Gleiche darf vielleicht vom Quecksilberoxyd erwartet werden. Das Silberoxyd betreffend, so ist offenbar $Ag^2_2\,O_{\frac{4}{3}}$ eine isomere Verbindung mit dem schon früher betrachteten $Ag^2_2\,O_2$.

Nicht für alle Oxyde sind die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen ihrer specifischen Gewichte schon brauchbar, und für die meisten derselben findet man widersprechende Messungen, welche unter einander viel weniger übereinstimmen, als die Volumentheorie mit den in den Tabellen gebrauchten Messungen. Es liegen dieser Erscheinung zwei Ursachen zu Grunde. 1) Körper, welche in der Natur vorkommen, werden höchst selten in chemisch reinem Zustande angetroffen; sie sind meist durch zufällige Beimischungen vicariirender (isomorpher) Bestandtheile verunreinigt; sie haben jedoch ihrer langsamen Entstehungsweise wegen in der Regel eine gleichförmige isomerische Beschaffenheit angenommen. 2) Chemische Präparate aber, welche meist mit Hülfe von Wärme und verhältnissmässig rasch dargestellt werden, erhält man häufig in einem Zustande, in welchem dieselben erst zum Theil in eine ihrer isomeren Modificationen umgewandelt sind, und also eine Mischung verschiedener Condensationszustände enthalten. Solche Beobachtungen sind dann natürlich jetzt noch nicht zu brauchen.

Der Verf. geht über zur Analyse der Constitution einiger Schwefelmetalle.

$Sn\,S^2_2$ . . . . Zinnsulfid	1338,789	4,415	302,2	304,0
$Zn\,S$ . . . . Zinkblende	604,391	3,9	155,0	160,4

In vielen Schwefelmetallen, besonders in den Glanzen, wird der Schwefel mit dem Volum $\frac{4}{5} \times 101{,}6 = 81{,}3$ gefunden, oder also in solcher Gestalt, dass 5 Volum reinen festen Schwefels in der Verbindung zu 4 Volum condensirt sind, wie nachfolgende Beispiele zeigen.

Formel.	Gewichts-Aequivalent.	Spec. Gewicht.	Aequival. Volum.	Berechnetes Aequivalent-Volumen.
$Cu^4_3\,S_{\frac{4}{5}}$ . . . . . . Kupferglanz	992,555	5,792	171,4	170,3
$Ag^2_2\,S_{\frac{4}{5}}$ . . . . . . Silberglanz	1552,772	7,366	210,8	211,1
$Sb^2_2\,S^3_{\frac{12}{5}}$ . . . . . . Antimonglanz	2216,398	4,603	481,5	484,7
$Bi^2_2\,S^3_{\frac{12}{5}}$ . . . . . . Wismuthglanz, natürlicher	3264,23	6,4	510,3	514,5
	isomer			
$Bi^2_2\,S^3_{\frac{3}{5}}$ . . . . . . Schwefelwismuth, Präparat	3264,23	7,501	435,2	433,2
$Pb\,O_{\frac{4}{5}}$ . . . . . . Bleiglanz	1495,663	7,759	192,8	194,4

Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass man bei den Schwefelpräparaten noch häufiger bimorphe Gemenge hat, als bei den Oxyden. Deshalb stimmen auch die angegebenen specifischen Gewichte weniger genau, als bei den Oxyden.

Gleichwohl enthält vorstehende Tabelle mehrere Fälle von genügender Uebereinstimmung. Die Isomorphie von Wismuthglanz und Antimonglanz ist eine der untergeordneten Gründe, weshalb das ehemalige Gewichtsäquivalent des Wismuths wieder hergestellt wurde. Das künstliche Schwefelwismuth ist, wie man sieht, isomer mit dem natürlichen Wismuthglanz. Kupferglanz, Bleiglanz und Silberglanz sind isomorph. Die Volume der Elemente von Bleiglanz und Kupferglanz stimmen nahe genug überein. Die Zahlen der Gewichtsäquivalente ihrer Elemente stimmen aber nicht. Man sieht hieraus, dass die Isomorphie nicht eine gleiche Anzahl entsprechender Gewichtsäquivalente der Elemente bedingt, sondern nur ein hinreichend übereinstimmendes Volumen derselben. Die Isomorphie des titansauren Eisenoxyduls mit dem Eisenglanz kann ebenfalls als eine diese Bemerkung bestätigende Thatsache angesehen werden.

Beispiele von Schwefelmetallen, in welchen 4 Aequivalente Schwefel zu 3 Volumen condensirt sind.

Formel.	Gewichts-Aequivalent.	Spec. Gewicht.	Aequival. Volum.	Berechnetes Aequivalent-Volumen.
$Sn\ S_{\frac{3}{4}}$ . . . . Zinnsulfuret	936,459	5,267	177,8	177,0
$As_{\frac{3}{2}}\ S_{\frac{3}{4}}$ . . . . . . Realgar	696,207	3,555	195,8	194,5

Beispiele von Schwefelmetallen, in welchen 3 Aequivalente Schwefel zu 2 Volumen, oder 2 Aequivalente zu 1 Volume condensirt sind.

$Ni\ S_{\frac{2}{3}}$ . . . . Schwefelnickel	570,839	5,2	109,8	110,4
$Fe\ S^2_1$ . . . . Schwefelkies	741,535	5,059	146,5	1

Verbindungen des Schwefels mit einigen Metalloïden.

$C_S\ S^2_2$ . . . . Kohlensulfid	478,786	1,272	376,4	376,8
$_{\frac{3}{2}}\ Cl_{\frac{2}{3}}$ . . . . Chlorschwefel	422,49	1,628	259,5	263,3
$H^2_2\ S_{\frac{3}{2}}$ . . . . Schwefelwasserstoff, flüssig	213,644	0,9	237,4	231,0
$S_{\frac{3}{2}}\ O^2_4$ . . . . Schweflige Säure, flüssig	401,165	1,42	282,5	287,6
$S_{\frac{3}{2}}\ O^3_3$ . . . . Wasserfreie Schwefelsäure	501,165	1,97	254,4	253,8
$H^2_2\ S_{\frac{3}{3}}\ O^4_3$ . . . . . . Concentrirte Schwefelsäure	613,643	1,85	331,7	332,4

Man kann in dieser Tabelle nicht übersehen, dass diejenigen Körper, welche für sich im festen oder flüssigen Zustand existiren, wie Kohlensulfid, wasserfreie Schwefelsäure und concentrirte Schwefelsäure sehr genaue Werthe geben; während jene, welche nur unter höherem Druck flüssig werden, wie Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, deren spec. Gewicht sicherlich nicht so gut bekannt ist, als das der anderen, auch nur genäherte Werthe geben. Ferner bemerken wir, dass der Schwefel in Verbindung mit Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor eine Expansion auf das $\frac{3}{2}$fache seines Volumens hat. —

In den drei Oxyden, als: in schwefliger Säure, wasserfreier und concentr. Schwefelsäure ist der Schwefel mit dem gleichen Volum enthalten; aber der Sauerstoff findet sich mit ungleichen Condensationszuständen in diesen Säuren, wie man aus den Formeln sieht. *Die Condensation der Elemente einer Verbindung steht mit der Schmelzbarkeit und Flüssigkeit der letzteren in umgekehrter Ordnung.* Je geringer die Condensation der Elemente, desto niedriger liegt unter übrigens vergleichbaren Umständen die Schmelzwärme und der Siedpunkt. Eine durchgeführte Vergleichung der Körper nach diesem Princip kann möglicherweise dahin führen, die Pressungen und Temperaturen näherungsweise theoretisch vorauszubestimmen, bei welchen die permanenten Gase flüssig werden können.

Was endlich die Schwefelsäure selbst betrifft, so sehen wir, dass dieselbe nicht wohl als eine Verbindung von wasserfreier Säure mit Wasser betrachtet werden kann. Das beobachtete Aequivalentvolum lässt nämlich nur folgende Auffassungsweisen zu: $H^2_2\ S_{\frac{3}{2}}\ O^4_3$ ist entweder $= H^2_2\ O + S_{\frac{3}{2}}\ O^3_2$ oder $= H^2_2 + S_{\frac{3}{2}}\ O^4_3$. Die erstere Zusammensetzung wird, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, durch die Constitution der Hydrate der Schwefelsäure ausgeschlossen, indem in denselben das Hydratwasser nicht ohne beträchtliche Condensation enthalten ist, und diese sich um so grösser zeigt, je concentrirter die Säure ist. Nach der zweiten Ansicht kommt die conc. Schwefelsäure in *eine* Kategorie mit den Wasserstoffsäuren zu stehen, eine Auffassung, welche auch durch die aus den Aequivalentvolumen zu ermittelnde wahre Constitution der schwefelsauren Salze bestätigt werden wird.

Formel.	Gewichts-Aequivalent.	Spec. Gewicht.	Aequival. Volum.	Berechnetes Aequivalent-Volumen.
$H^2_2\ S_{\frac{3}{2}}\ O^4_3$ . . . . . . Concentrirte Schwefelsäure (Wasserstoff-Sulfanid)	613,643	1,85	331,7	332,4
$H^2_2\ Se_{\frac{3}{2}}\ O^4_3$ . . . . . . Concentrirte Selensäure (Wasserstoff-Selanid)	907,062	2,60	348,9	352,0
$H^2_2\ S_{\frac{3}{2}}\ O^4_3 + (H^2_2\ O)_{\frac{2}{3}}$ . . Sogen. 3tes Hydrat d. Schwefels.	726,121	1,78	407,9	406,7
$H^2_2\ S_{\frac{3}{2}}\ O^4_3 + 2\,((H^2_2\ O)_{\frac{4}{5}})$ Sogenanntes 4tes Hydrat	838,599	1,632	513,8	511,7

In den Hydraten der Schwefelsäure verändert also die Säure ihr Volum nicht, das Wasser aber erleidet eine Condensation. Bei den Hydraten anderer Körper wird man eine anlaoge Condensation des Hydratwassers bemerken.

Schwefelsaure Salze: Sulfanide.

Das Sulfan, oder das Haloïd $S\,O^4$, ist mit dem Wasserstoff in der Form $S_{\frac{3}{2}}\,O^4_3$ verbunden. Wenn sich hingegen das Sulfan $S\,O_4$ mit Metallen verbindet, so erleidet es eine Condensation, indem dasselbe in den Salzen in der Form $S_1\,O^4_3$ angetroffen wird. Wie man aus nachfolgenden Salzen ersieht, worin $S_1\,O^3_4$ mit dem Volum 236,8 = (Vol. S = 101,6) + (O^4_3 = 101,4) enthalten ist.

Formel.	Gewichts-Aequivalent.	Spec. Gewicht.	Aequival. Volum.	Berechnetes Aequivalent-Volumen.
$Na_{\frac{1}{3}}\,S\,O^4_3$ . . . . . . Natriumsulfanid	892,062	2,63	339,2	340,5
$Mg_{\frac{2}{3}}\,S\,O^4_3$ . . . . . . Magniumfulfanid	759,517	2,61	291,0	289,1
$Ca_{\frac{2}{3}}\,S\,O^4_3$ . . . . . . Calciumsulfanid	857,184	2,955	290,1	289,4
$St_{\frac{1}{2}}\,S\,O^4_3$ . . . . Strontiumsulfanid, Cölestin	1148,45	3,955	290,4	288,3
	isomer			
$St_{\frac{5}{6}}\,S\,O^4_3$ . . . . Strontiumsulfanid	1148,45	3,59	319,9	322,5
$Ba_{\frac{1}{2}}\,S\,O^4_3$ . . . . . . Baryumsulfanid, Schwerspath	1458,045	4,580	318,3	320,0
	isomer			
$Ba_{\frac{2}{3}}\,S\,O^4_3$ . . . . Baryumsulfanid	1458,045	4,20	347,1	347,7
$Zn\,S\,O^4_3$ . . . . Zinksulfanid	1004,391	3,40	295,4	295,6
$Cu\,S\,O^4_5$ . . . . Kupfersulfanid	996,86	3,57	279,2	281,1
$Ag^2_2\,S\,O^4_3$ . . . . . . Silbersulfanid	1952,771	5,34	365,7	366,6

Aus dieser Tafel sieht man, dass die Leichtmetalle nicht ohne Condensation mit dem Haloïd $S\,O^4_3$ in Verbindung treten, während die Schwermetalle in der Regel ohne Condensation sich mit demselben zu Salzen verbinden.

Die Condensationen von Calcium und Magnium, von Baryum und Strontium in ihren schwefelsauren Salzen stimmen nicht mit den Condensationen dieser Elemente in ihren Oxyden überein. Dieselbe Bemerkung lässt sich auch auf das Silbersulfanid anwenden, in welchem das Silberoxyd sicherlich nicht enthalten ist.

Salzsäure und Chlormetalle.

Formel.	Gewichts-Aequivalent.	Spec. Gewicht.	Aequival. Volum.	Berechnetes Aequivalent. Volumen.
$H^2_2 Cl^2_3 + 18 (H^2_2 O)_{\frac{5}{6}})$. Wasserstoffchloridhydrat $H^2_2 Cl^2_3 + (H^2_2 O)^{18}_{15}$	2479,736	1,094	2266,6	2264,4
$K_{\frac{1}{2}} Cl^2_{\frac{4}{3}}$ . . . . . . Kaliumchlorid	932,57	1,836	507,9	505,0
$Na^1_3 Cl^2_{\frac{4}{3}}$ . . . . . . Natrium :hlorid	733,55	2,22	330,4	325,5
$Ag^2_2 Cl^2_{\frac{4}{3}}$ . . . . . . Chlorsilber	1794,26	5,13	349,5	351,6
$Pb Cl^2_{\frac{4}{3}}$ . . . . . . Bleichlorid	1737,15	5,238	331,6	334,9
$Hg Cl_{\frac{2}{3}}$ . . . . . . Calomel	1487,15	7,14	208,2	204,0
$Hg Cl^2_{\frac{4}{3}}$ . . . . . . Sublimat	1708,47	5,403	316,2	314,9

Der Stickstoff ist in der Blausäure, der Schwefelblausäure und der Salpetersäure im gleichen Condensationszustande enthalten, nämlich mit dem dreihalbfachen Volum, welches er in festen Nitraniden, oder in salpetersauren Salzen einnimmt.

$H^2_2 N^2_3 C^2_8$ . . . . . Blausäure	342,39	0,7058	485,2	487,8
$H^2_2 N^2_3 C^2_8 + S^2_{\frac{12}{5}}$ . . . Schwefelblausäure	744,72	1,022	729,8	729,0
$H^2_2 N^2_3 O^6_6$ . . . . . Concentrirte Salpetersäure Wasserstoffnitranid	789,514	1,521	519,1	517,0
$2 H^2_2 N^2_3 O^6_6 + (H^2_2 O)_{\frac{4}{5}}$. Wasserhaltige Salpetersäure nach PHILLIPS	1691,596	1,503	1125,4	1128,2
$H^2_2 N^2_3 O^6_6 + 3 ((H^2_2 O)_{\frac{4}{5}}$ Das von DALTON bestimmte Hydrat. Siedet bei 120°	1126,948	1,42	793,6	789,1

In mehrern salpetersauren Salzen oder Nitraniden ist das Haloïd $N^2 O^6$ nicht in demselben Condensationszustande enthalten, in welchem es sich im Wasserstoffnitranid findet.

Formel.	Gewichts-Aequivalent.	Spec. Gewicht.	Aequival. Volum.	Berechnetes Aequivalent-Volumen.
$N^2_2 O^6_6$ . . . . Nitran	777,036		359,8	359,8
$Pb N^2_2 O^6_6$ . . . . . . Salpetersaures Bleioxyd Bleinitranid	2071,534	4,40	470,8	472,9
$Ag^2_2 N^2_2 O^6_6$ . . . . . . Salpetersaures Silberoxyd Silbernitranid	2128,642	4,36	488,2	489,6

Es folgt zum Schlusse noch die Constitution der Essigsäure und die wahrscheinliche Constitution des Alkohols.

$C^4_{12} H^8_8 O^4_4$ . . . . . . Concentrirte Essigsäure	755,68	1,063	710,9	710,0
$C^3_{12} H^8_8 O^4_4 + 2\,((H^2_2\,O)_{\frac{8}{9}})$ Hydrat der Essigsäure	980,63	1,079	908,8	910,9
$C^4_9 H^{12}_{12} O^2_2$ . . . . . . Absoluter Alkohol	580,624	0,7924	732,7	734,4

Zu einer vollständigen Durchführung der Volumtheorie würde ohne Zweifel die Prüfung noch einer zahlreichen Reihe anderer Körper gehören, von welchen bereits Beobachtungen ihres specifischen Gewichts vorliegen. Die Grundsätze der Volumentheorie sind jedoch so einfach, dass sie den Verf. durch die im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen hinreichend erwiesen scheinen. *(Pogg. Ann. LI. S.* 553 — 604.)

Ueber *cortex Monesiae*, von Bern. Derosne, O. Henry und J. F. Payen.

Der wahre Ursprung dieser neuen Drogue ist noch unbekannt. Die Person, welche zuerst Proben der Rinde ohne weitere Nachweisungen aus Südamerika nach Europa sandte, that dies nur, weil ihr die Wirkungen des Extracts in Dysenterien und andern Krankheiten des Darmkanals empirisch

bekannt waren. — Die Rinde bildet Stücke, deren Dicke zuweilen 6 — 8 Millim. beträgt: sie ist sehr dicht, schwer, hart, dunkelbraun; die Epidermis graulich, die Schnittfläche chokolatenbraun, der Bruch ganz eben, der Geschmack erst süss, später scharf und im Schlunde kratzend. Sie muss von einem ziemlich starken Baume kommen; vielleicht von einem Chrysophyllum (Sapoteen). GUIBOURT hat unter dem Namen *buranhem* Rindenproben erhalten, die er für Monesia hält; auch glaubt er, dass das ihm von MARTIUS übergebene *extrait de mohica* und jenes Extract über welches ISID. BOURBON in dem *Journal des médecins* von 1835 einen Artikel gab, mit dem *extr. Monesiae* übereinkommen. Andere Reisende leiten die Rinde von *Rhizophora gymnorrhiza L. (Bugiera gymnorrhiza Lam.)* ab. Indessen wahrscheinlich mit Unrecht. Den Rinden der *Acacia cochleocarpea Mart. (cort. brasiliensis Ph. Hamb.)* und *Acacia virginalis (cort. barbatimao s. brasiliensis Ph. Lisb.)* ist sie ähnlich, aber bestimmt davon verschieden. Aus dem Namen lässt sich nichts schliessen, denn einer Monetia oder Manetia (Rubiaceen) gehört die Rinde bestimmt nicht an.

Das Extract der Monesia* bildet 20 — 25 Millim. dicke, schwarzbraune, sehr brüchige, aber auf dem Bruche dem Catechu und Kino ganz unähnliche Tafeln, ist in Wasser völlig löslich, anfangs süss**, später auch adstringirend und im Schlunde kratzend.

Die chemische Analyse der Rinde*** gab folgende Resultate: 100 Th. getrocknete Rinde enthalten: Aeth. Oel?, kryst. Stearin, Chlorophyll und Wachs 1,2, Glycyrrhizin 1,4, Monesin (dem Saponin ähnlicher scharfer Extractivstoff) 4,7, Gerbstoff 7,5, rother Farbstoff (dem Chinaroth und Catechuroth ähnlich) 9,2, Gummi, Spuren; Aepfelsäure und äpfels. Kalk 1,3, phosphors. Kalk und Magnesia, schwefels. Kali, Chlorkalium, äpfels. Kali, Eisenoxyd, Manganoxyd; Kieselerde 3,0, Pektin, Faserstoff und Verlust 71,7.

Das durch Behandlung der pulverisirten Rinde mit Wasser im Verdrän-

---

* Dieses Extract, auch schlechtweg Monesia genannt, kommt allein in den Handel. Es wird in Flacons verkauft, die mit dem Extract in festen Brocken gefüllt sind. Ob das Extract erst in Paris aus der Rinde bereitet oder ob es gleich aus Südamerika eingeführt wird, wissen wir nicht. Das Pariser Haus, welches bis jetzt allein den Vertrieb des Mittels hat, hat den Herren BRÜCKNER, LAMPE & Co. in Leipzig den Débit für Deutschland übertragen. *D. Red.*

** Dem *Succ. liquiritiae*, mit dem es überhaupt manche Aehnlichkeit hat, sehr ähnlich. *D. Red.*

*** Eine Analyse des im Handel befindlichen Extracts fehlt noch. *D. Red.*

gungsapparate erhaltene Infusum ist röthlichbraun, von säuerlicher Reaction, anfangs süsslichem, später styptischem, bitterscharfem Geschmack; es wird gefällt schmutziggelb von Brechweinstein, braungrau von essigs. Bleioxyd, gelblich, flockig von Leimlösung, schwärzlichblau von schwefels. Eisen. Bei gelindem Abdampfen hinterlässt es 24 — 25 p. c. eines dem Catechu und Kino ähnlichen, in Wasser und Alkohol unter Zurücklassung von etwas Apothem löslichen Extracts.

Aether giebt mit der Rinde einen grünlichgelben Auszug, welcher beim Verdunsten ein dunkelgrünes Extract hinterlässt. Dieses wird durch Wasser in einen unlöslichen, aus Chlorophyll, Fett und einem krystallin. verseifbaren, bei 32° schmelzbaren Stearin bestehenden Antheil und in einen löslichen getrennt. Die wässrige Lösung enthält nur eine unkrystallisirbare, wie Glycyrrhizin schmeckende, nicht gährungsfähige, durch Kali, Bleizucker und Mineralsäuren fällbare, mit Schwefelsäure eine krystallisirbare Verbindung gebende Substanz, welche offenbar Glycyrrhizin ist.

Alkohol von 30° giebt dann in der Wärme noch einen klaren Auszug, welcher, mehrere Tage in einem verschlossenen Gefässe hingestellt, ein röthlichweisses Pulver (welches sich als äpfelsaurer Kalk auswies) absetzt. Das Filtrat ist klar, rothbraun, von anfangs styptischem, später bitterem und kratzendem Geschmacke und saurer Reaction. Beim Verdampfen giebt es ein dunkelbraunes, sehr trocknes und zu einem schmutzig ziegelrothen Pulver zerreibliches, in kaltem Wasser mit Hinterlassung weniger Apothemflocken auflösliches Extract. Die filtrirte Lösung wird von Leim und Brechweinstein reichlich gefällt, aber nicht völlig entfärbt, von schwefels. Eisen schwärzlichblau, von Kalk, Baryt, Bleizucker röthlich, gallertartig, von Kali und Ammoniak braunroth, gallertartig gefällt, von Säuren etwas geröthet. — Pergament zog aus der Lösung den Gerbstoff vollständig aus. Die Flüssigkeit blieb aber säuerlich, braun und scharf. Kalk oder Bleizucker fällten dann einen rothen Farbstoff, welcher dem Chinaroth sehr ähnlich, nach seiner Abscheidung aus dem Niederschlage gut in Wasser und schwachem Weingeist, weniger gut in Alkohol löslich war. Nach Abscheidung dieser Substanzen enthält die Flüssigkeit noch freie Aepfelsäure und Monesia. Zog man die Rinde sogleich (ohne erst Aether anzuwenden) mit wasserhaltigem Weingeist aus, so ist natürlich auch das Glycyrrhizin vorhanden, welches dann von Abscheidung des rothen Farbstoffs durch Behandlung mit schwefelsäurehaltigem Aether entfernt wird.

Das Monesin erhält man am besten, wenn man die Rinde mit Alkohol von 25° heiss auszieht, die Tinctur mit gelöschtem pulverisirten Kalk in Ueberschuss versetzt und bis zur Entfärbung schüttelt, das aus Kalk in Verbindung mit Gerbstoff, rothem Farbstoff, Aepfelsäure und Glycyrrhizin etc.

bestehende Magma abscheidet, die klare Flüssigkeit destillirt, eintrocknet, den Rückstand in Wasser wieder auflöst, mit etwas Thierkohle behandelt, filtrirt und im Wasserbade zur Trockne bringt. — Man erhält einen amorphen, schwach gelblichen, gummiartigen, durchsichtigen, zerreiblichen, ein weisses Pulver gebenden Rückstand, der sich gut in Alkohol und Wasser, kaum in Aether löst. Die wässrige Lösung schäumt stark. Unter keiner Bedingung ist das Monesin krystallisirbar. Es ist geruchlos, von Geschmack erst bitterlich, bald aber anhaltend scharf und im Schlunde kratzend. Die Säuren sättigt es nicht. Es wird durch Salpetersäure in eine gelbe, zerreibliche, in Wasser kaum, in Alkohol leicht lösliche Substanz verwandelt, welche sehr bitter ist und beim Abdampfen der Lösung krystallinische Blättchen giebt. Auch gegen Salzsäure und Kali verhält es sich ähnlich wie Saponin, Polygalasäure, Aesculinsäure, Salseparin u. s. w.; gehört also offenbar zur Classe der seifenartigen kratzenden Extractivstoffe, deren Kenntniss immer noch unvollständig ist.

Aus der durch Aether und Weingeist erschöpften Rinde zieht nun kochendes Wasser theils zurückgebliebene Spuren der vorigen Substanzen, theils Gummi und Salze, aber kein Stärkmehl aus.

Destillation mit Wasser liefert ein kaum riechendes Destillat, welches durch Schütteln mit Aether u. s. w. Spuren eines aromatisch riechenden Oeles hinterlässt.

Als pharmaceutische Anwendungsformen empfehlen die Verf.: 1) das wässrige, durch Verdrängung bereitete Extract; 2) das auf die genannte Art dargestellte Monesin; 3) einen *syrupus monesiae simplex:* 9800 weisser Zuckersyrup, 100 trocknes Monesiaextract, 100 Wasser; 4) *Syrupus monesiae compositus:* 1000 *syr. monesiae simpl.*, 30 *aq. flor. naph.*, 1,6 *extr. capit. papav.* 5) *Tinctura monesiae hydroalcoholica;* 500 *extr. monesiae*, 7500 Wasser, 2000 Alkohol von 34°. 6) Monesiapomade: 4 Mandelöl, 2 weisses Wachs, 1 Wasser, 1 Monesiaextract. — In die Formen 3 — 6 kann natürlich auch das Monesin eingehen, wenn man es so wünscht.

Die Gabe des Extracts ist in den angestellten Versuchen gewöhnlich 8 — 12 Decigr. täglich gewesen, in hartnäckigen Fällen (Metrorrhagieen, profusen Diarrhöen) bis 30 Decigr. täglich; bei allmähliger Steigerung in chronischen Fällen, z. B. Scropheln, kann man bis 40 Decigr. täglich gehen. Man hat es im Allgemeinen in atonischen Krankheitsformen, Blutflüssen und serösen Ausflüssen von Nutzen gefunden; innerlich insbesondere in Fällen von Hämoptysis, Metrorrhagie, Magenschwäche, Dysenterie, Diarrhöe, Scorbut, Scropheln. Weniger zuverlässige Resultate erhielt man in Lungenschwindsucht, Leucorrhöe, Bronchitis (?), Enteritis (?) u. s. w. Aeusserlich ist

es angewendet worden gegen Geschwüre mancherlei Art, Erfrierungen, Mundfäule, Hämorrhoiden, manche Ophthalmien u. s. w. Das Monesin ist innerlich erst einmal in der Gabe von 16 Centigr. angewendet worden, äusserlich ist es ganz vorzüglich gegen atonische Geschwüre. — Eine weitere Entwicklung des Therapeutischen gehört natürlich nicht hierher.* *(Journ. de Pharm.* **1841.** *Janv. p.* 20 — 35.)

Die in der kürzlich zu Paris bei Just Rouvier erschienenen Broschüre: *Examen chimique et médical du Monésia* (von den bereits oben genannten Verfassern) enthaltenen Angaben sind, was das Chemische und Pharmaceutische anlangt, von den obigen nicht verschieden; aber mit grosser Ausführlichkeit sind darin die therapeutischen Resultate abgehandelt, welche Alquié, Baron, A. Bérard, Lisfranc, Monod, Hervez de Chegoin, Payen, Martin St. Ange, und viele Andere mit dem Mittel erlangt haben. Das Hauptresultat ist bereits oben erwähnt; Specialitäten gehören nicht an diesen Ort. Wir wollen hierdurch die Herren Aerzte noch besonders auf diese Broschüre aufmerksam gemacht haben.

Botanische Bemerkungen über den *Fucus* oder *Muscus amylaceus*, das Zeylon-Moos, von Prof. G. Kunze.

Zu den dankenswerthen Nachrichten, welche Herr Hofapotheker Bartels zu Jena über die Drogue in No. 6 dieser Blätter gegeben hat, möchte Folgendes nachzutragen sein:

Das fragliche Gewächs ist:

Sphaerococcus lichenoides Ag. spec. Algar. I. p. 309.
Plocaria candida C. G. Nees von Esenbeck Horae Berol. p. 42. *t.* 6.
Gigartina lichenoides Lamouroux Annal. du Mus. XX.
Fucus lichenoides Herb. L. Turner Fuci II. p. 124. *t.* 118.
Fucus lichenoides var. Gmel. Hist. Fuc. t. 8. *f.* 2. ?
Fucus edulis Gmel. hist. Fuc. p. 113.
Im indischen Meere, besonders an den Küsten von Zeylon.

Wie verwandt diese Alge den Flechten sei, beweist unter andern, dass Einer der vorzüglichsten Kryptogamenkenner noch in der neueren Zeit das Gewächs zu der letztern Familie gebracht hat; auch ist in dem Bartels-schen Aufsatze diese Verwandtschaft berührt worden.

** In jedem Falle aber ist die sonderbare Aengstlichkeit, welche sich hier und da in Betreff des Mittels gezeigt hat, überflüssig.

D. Red.

Die Sporangien fand ich bei der trocknen Drogue vorzüglich an den zarteren, durch weisse Färbung sich auszeichnenden Exemplaren, Turner's *Var. β*, deutlich sichtbar. Die Hülle erscheint mit ziemlich kugeligen, in Reihen geordneten, innen dunkleren, gummigen Körnern oder Zellen durchsetzt. Das Innere enthält ellipsoidische wasserhelle Sporen. Turner giebt sie länglich und roth gefärbt an, wie ich sie nicht beobachtete. Das Laub enthält im Innern grosse kugelige lockere Zellen, wie sie Turner's Fig. *i* ganz richtig angiebt. In Fig. *c* sind sie zu sehr gedehnt. Innerhalb dieser Zellen sah ich aber noch eine grosse Menge äusserst kleiner, oft in Reihen zusammentretender Stärkmehlkörnchen, welche in den Beschreibuugen nicht angegeben wurden. — *Sphaerococcus tenax*, womit jeder Botaniker, den angegebenen Eigenschaften nach, die Drogue wohl zuerst vergleichen wird, enthält solche Körnchen im Innern des Laubes, aber nicht von Zellen umgeben. Diese, übrigens noch wenig bekannte, aber für technische Zwecke höchst wichtige Meeresalge ist nach der Abbildung Turner's (*Fuci Tab.* 125) der unsrigen im Aeussern nahe verwandt; aber weit mehr gallertartig und durch hellkugelige warzenlose Sporangien, welche hell rothe, von dicht gedrängten weissen Fasern umgebene Sporen enthalten, verschieden. — Die Varietät des *Sphaerococcus lichenoides β tenuis Turner* kommt in der Drogue häufig vor, und es finden sich alle Uebergänge von der gewöhnlichen Form in dieselbe. *(Originalmittheilung.)*

Ueber die Verwandlung des Calomels in Sublimat, von Cattanei di Momo, Prof. der Chemie zu Pavia.

Bekanntlich haben besonders Vogel und Mialhe angegeben, dass Calomel durch alkalische Chlorüre in Sublimat übergeführt werde, und der Letztere behauptet, dass Calomel nur insofern auf den Organismus wirke, als es durch die Verdauungsflüssigkeiten in Sublimat übergehe. Aus des Verf. Versuchen geht hervor, dass bei Temperaturen von nicht über 48° C. Calomel eine solche Veränderung nicht erleidet, insofern in allen die filtrirten Flüssigkeiten nicht mehr Quecksilber anzeigten, als auch von aufgelöstem Calomel ($\frac{1}{1200}$) herrühren konnte. Die Versuche an Thieren sind jedoch in so fern nicht schlagend, als der Verf. auch bei directer Anwendung von Sublimat diesen im Speichel und Mageninhalt nicht nachweisen konnte (wegen Bildung unlöslicher Verbindungen). — Zu allen Versuchen wurde ganz sublimatfreies, in einem Strome von Wasserdampf sublimirtes Calomel angewendet.

3 Gr. Calomel, 10 Gr. Salmiak und 10 Gr. Zucker wurden in einem

Glase mit eingeriebenem Stöpsel mit 3 Unzen destillirten Wassers 48 St. lang bei 25 — 27° C. digerirt und nur auf kurze Zeit bis 40° erhitzt. Die filtrirte Flüssigkeit weder, noch der damit geschüttelte Aether zeigten eine Spur von Quecksilbergehalt. Das Resultat war nicht anders, wenn man die Mischung 48 Stunden lang auf 40° erhielt. — Der Versuch wurde mit nüchternem Speichel statt des destillirten Wassers wiederholt. Jetzt gab der mit dem Filtrate geschüttelte Aether beim Abdampfen einen schleimigen Rückstand, dessen wässrige Lösung durch Schwefelalkalien ganz schwach gebräunt wurde. Aber durch Glühen dieses Rückstands mit Aetzkali u. s. w. konnte keine deutlichere Andeutung von Quecksilber gewonnen werden. — Man brachte ferner ein Pulver der erwähnten Zusammensetzung durch einen Schnitt im Oesophagus in den Magen eines starken Hundes, unterband den Oesophagus und den Pylorus, und tödtete nach 6 Stunden das Thier durch Oeffnung der linken Carotis. In dem filtrirten Theile des Mageninhalts konnte kein Quecksilber nachgewiesen werden.

Die ganze Versuchsreihe von vorhin wurde wiederholt mit Chlornatrium statt des Salmiaks; die Resultate waren nicht anders, und die durch Schwefelalkalien entstehende Färbung nicht stärker, als sie auch in einer wässrigen Auflösung des Calomel entstand. Bei dem Versuche mit dem Hunde zeigten sich diesmal einige Flocken, welche sich aber als Schwefeleisen erwiesen.

Endlich machte man noch eine Reihe Versuche mit Calomel ohne Zusatz eines alkalischen Chlorürs, natürlich ohne bessere Resultate.

Als die obige Abhandlung bei der Versammlung der italienischen Naturforscher zu Turin im Sept. 1840 vorgelesen wurde, bestätigte Cantu aus Turin die Resultate des Verf. Peretti dagegen und Abbene (in Turin) behaupteten das Gegentheil. Es wurde eine Commission niedergesetzt und die Versuche im Turiner Laboratorium wiederholt, wobei sich ergab, dass Abbene bei 100° gearbeitet, und dabei allerdings eine Verwandlung des Calomel in Sublimat durch Salmiak und Kochsalz beobachtet hatte; dagegen bestätigten sich für Temperaturen von nicht über 50° die Resultate von Cattanei. *(Annali universali di medicina XCVI. p.* 356 — 377.)

Kleinere Mittheilungen.

Das Leidenfrost'sche Phänomen auf Glas lässt sich nach Emsmann gut auf folgende Weise hervorbringen: Man fülle ein nicht zu enges, mit einer Kugel versehenes Haarröhrchen mit Wasser, Spiritus oder Quecksilber, erhitze über einer Spirituslampe die Kugel und halte die Röhre schräg aufwärts. Sobald die Flüssigkeit aus der Kugel getrieben ist, fallen aus der aufrecht gehaltenen Röhre aus den hier condensirten Dämpfen entstandene Tropfen in die glühende Kugel zurück, und zeigen das Leidenfrost-

sche Phänomen. Oefters tanzen mehrere Tröpfchen gleichzeitig, vereinigen sich aber bald zu einem Tropfen. So konnte man das Phänomen mehrere Minuten hinter einander zur Erscheinung bringen, indem fortwährend, sobald ein Tropfen verdunstet war, bald neue zurückfielen. Die Bedingung ist also, dass die Flüssigkeit nicht, wie es beim Metalle geschieht, kalt, sondern schon in höherer Temperatur befindlich, auf das glühende Glas gelangt, indem sonst das Glas gesprengt wird. *(POGG. Ann. LI. S.* 444 — 445.)

Ammoniakgehalt der *aqua flor. sambuci* und *aqua opii* wird von PAGENSTECHER bestätigt. Im Opiumwasser hält es P. für Zersetzungsprodukt einer flüchtigen Pflanzenbase. *(Schweiz. Zeitsch. für Natur- und Heilk. Neue F. Bd.* 2. *S.* 248.)

Aqua lactucae sativae dest. Die *Lactuca sativa* liefert durch mehrmaliges Cohobiren ein dest. Wasser, aus dem sich nach PAGENSTECHER durch Aether ein farbloses, leichtes, sehr flüchtiges, penetrant riechendes und schmeckendes Oel ziehen lässt. An der Luft trübt sich das dest. Wasser mit der Zeit und setzt weisse, aus kleinen sternförmig gruppirten Nadeln bestehende Flocken von Schwefel ab. Auch wenn das trübe und geruchlos gewordene Wasser unmittelbar verdampft wird, erhält man einen gelblichweissen Rückstand, aus dem Weingeist ein gelbes Harz auszieht und Schwefel zurücklässt. *(Schweiz. Zeitschr. f. Natur- und Heilk. Neue F. Bd.* 2. *S.* 250.)

Prüfung des Copaivabalsams auf Verunreinigung durch Ricinusöl, von GUTHNIK. Man versetze den Balsam mit ätherischer Ammoniakflüssigkeit, schüttle tüchtig um und lasse ruhig absetzen. Bei sehr dickem Balsam stelle man die Mischung warm. War der Balsam rein, so wird sich die Ammoniakflüssigkeit klar abscheiden, bei Gegenwart von Oel aber als trübes Liniment. Mit Ricinusöl verfälschter Balsam löst sich in starkem Alkohol vollständig auf. Diese Verfälschung scheint namentlich in Frankreich üblich zu sein. *(Schweiz. Zeitschr. für Natur- und Heilk. Neue F. Bd.* 2. *S.* 251.)

Intelligenz-Blatt.

den 19. Mai c. Vormittags 11 Uhr

vor dem Herrn Justiz-Rath Maenell auf der Justiz-Kammer angesetzt worden.

Die Taxe, die neuesten Hypothekenscheine, und die besonders entworfenen Verkaufsbedingungen können täglich in der Registratur des unterzeichneten Gerichts eingesehen, auch gegen Zahlung der Copialien abschriftlich mitgetheilt werden, und wird ausdrücklich bemerkt, dass die jährliche durchschnittliche Bruttoeinnahme des Apothekergeschäfts 5697 Thlr. 6 Sgr. $2\frac{2}{5}$ pf. beträgt.

Schwedt, den 7ten Januar 1841.

Königl. Preuss. Justiz-Kammer.
Kunowski.

Mein Commissions-Bureau zum Ankauf und Verkauf von Apotheken, und zur Unterbringung der Herren Gehülfen, erlaube ich mir wiederum in Erinnerung zu bringen.

Fr. Loefasz zu Danzig.

So eben ist vollständig erschienen:

Lehrbuch
der
theoretischen Chemie.

Zum
Gebrauche bei Vorlesungen und zur Repetition für Studirende.
Von
Dr. Christian Albert Weinlig.
3 Lieferungen. gr. 8. 4 Thlr. 10 Ngr.

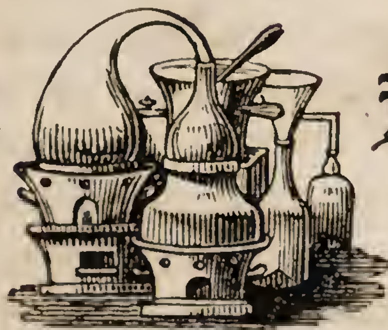
Dieses Lehrbuch wird dem bei dem raschen Fortschreiten der Wissenschaft wieder fühlbar gewordenen Bedürfnisse einer kurzen und übersichtlichen Darstellung der vorzüglichsten Thatsachen abhelfen, in theoretischer Beziehung namentlich durch eine möglichst scharfe Sonderung des Feststehenden von dem blos Hypothetischen — bei nichtsdestoweniger vollständiger und klarer Darstellung des letzteren in seiner heutigen Gestalt — den Studirenden ein willkommener Führer sein; endlich durch Andeutungen der noch zu machenden praktischen Excurse und ziemlich reiche Angabe der neuesten Journalliteratur auch den Docenten einen nicht unwichtigen Dienst erweisen.

Leipzig, im Februar 1841.

Leopold Voss.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



27. März 1841. №. 13.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Löwig über die Schröder'schen Ansichten vom Aequivalentvolumen.

Ut audiatur et altera pars theilen wir das mit, was Löwig, der erklärte Gegner der Davy'schen Säuretheorie, gegen die in No. 11. und 12. d. J. mitgetheilte Abhandlung von Schröder vorbringt. Am auffallendsten findet er die Ausdehnung des Atomvolumens in vielen Verbindungen. Bei den normalsten Stoffen, bei den Gasen, finden wir bei ihren Verbindungen nie eine Ausdehnung; das Volumen der Verbindung ist entweder gleich dem Volumen der Bestandtheile, oder es findet eine Verdichtung statt. Ausserdem findet man in den Verdichtungsverhältnissen alle möglichen Verhältnisse, und in vielen Fällen ist es rein der Willkühr überlassen, welche Bestandtheile man als verdichtet und ausgedehnt annehmen will. Es ist nicht nothwendig, für die Sauerstoffsalze der Schröder'schen Ansicht zu folgen:

Nehmen wir an, die schwefelsaure Bittererde bestehe aus 1 Volum wasserfreier Schwefelsäure und $\frac{1}{3}$ Vol. Bittererde, so haben wir:

$$\left.\begin{array}{lr} 1 \text{ Vol. wasserfreie Schwefelsäure} & = 253{,}8 \\ \frac{1}{3} \text{ „ Bittererde} & = 37{,}4 \end{array}\right\} = 291{,}2; \text{ gefunden wurde } 291{,}0.$$

Diese Angabe stimmt daher besser als die von Schröder. Eben so gut wie Schröder $\frac{2}{3}$ Vol. Magnium annimmt, kann man auch $\frac{1}{3}$ Vol. Bittererde annehmen. Aber auch noch folgende Annahme würde stimmen, denn man findet in den Schröder'schen Berechnungen oft noch weit grössere Differenzen.

$$\left.\begin{array}{lr} \frac{2}{3} \text{ Vol. wasserfreie Schwefelsäure} & = 169{,}8 \\ 1 \text{ „ Bittererde} & = 112{,}3 \end{array}\right\} = 282{,}1.$$

1 Vol. wasserfreie Schwefelsäure	= 253,8	}	= 291,6 (SCHRÖD. 289,4,
$\frac{1}{3}$ „ Kalk	= 37,8		gef. 290,1).
1 Vol. wasserfreie Schwefelsäure	= 253,8	}	= 293,9 (SCHRÖD. nimmt
$\frac{1}{4}$ „ Strontian	= 40,1		$\frac{1}{2}$ Vol. Strontian an).
1 Vol. wasserfreie Schwefelsäure	= 253,8	}	= 320,4
$\frac{1}{3}$ „ Baryt	= 66,6		(SCHRÖD. 320,0).
1 Vol. wasserfreie Schwefelsäure	= 253,8	}	= 294,6
$\frac{1}{3}$ „ Zinkoxyd	= 30,8		(SCHRÖD. 295,6).
1 Vol. wasserfreie Schwefelsäure	= 253,8	}	= 279,9
$\frac{1}{3}$ „ Kupferoxyd	= 26,1		(SCHRÖD. 281,1).

U. s. w. Man wird gestehen müssen, dass diese Ideen so gut passen, wie die SCHRÖDER'schen, ja mit Ausnahme des Strontians finden sich in allen Salzen gleiche Verdichtungsverhältnisse. Nun noch einige andere Verbindungen. Nach SCHRÖDER ist Salpetersäure $H^2_2 N^2_3 O^6_6$, d. i. Wasserstoffnitranid; in den salpetersauren Salzen hingegen sei Nitran enthalten $N^2_2 O^6_6$, also das Stickstoffvolumen nicht ausgedehnt. Nehmen wir nun an, in dem Salpetersäurehydrat sei $\frac{1}{4}$ Vol. Wasser mit $1\frac{1}{2}$ Vol. $N^2_2 O^5_5$ vereinigt, so haben wir:

$$\left.\begin{array}{l} N^2_2 = 157{,}0 \\ O^5_5 = 16 \end{array}\right\} = 326 = 1 \text{ Vol. } \begin{array}{c} N^2_2 \\ O^5_5 \end{array}$$

folglich $1\frac{1}{2}$ Vol. $\begin{array}{c} N^2_2 \\ O^5_5 \end{array} = 489 + \frac{1}{4}$ Vol. Wasser = 28,1, giebt 517,1 für 1 Vol. Salpetersäurehydrat. SCHRÖDER fand 517,0.

1 Vol. Salpetersäure $N^2_2 O^5_5$	= 326	}	= 472,8, nach SCHRÖDER
1 „ Bleioxyd	= 146,8		472,9.
1 Vol. Salpetersäure	= 326	}	= 489, nach SCHRÖDER
1 „ Silberoxyd	= 163,4		489.

Silberoxyd wäre dann $Ag^2_2 O$, und nicht $Ag^2_2 O_2$, wie SCHRÖDER annimmt.

Die undurchsichtige arsenige Säure bezeichnet SCHRÖDER mit

$As^2_3 O^3_3$, Atomvol. 335,2

und die glasige durchsichtige $As^2_3 O^3_2$, — 304,3.

Die Rechnung ist aber falsch, denn das Atomvol. der letztern ist 332, fällt also mit der andern ziemlich zusammen: $\frac{12490{,}084}{3{,}739} = 332.$

Man sieht hieraus, dass aus den SCHRÖDER'schen Atomvolumen schlechterdings nichts auf die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen geschlossen werden kann, und namentlich die Salze vor wie nach als sauerstoffsaure Salze zu betrachten sind. *(Journ. für prakt. Chem. XXII. S. 244 — 246.)*

Ueber das Verhalten einer Mischung von Magnesia mit Baumöl, von Lüdicke.

Der einer vom Verf. als Gegengift der Schwefelsäure vorgeschlagenen Mischung der gebrannten Magnesia mit süssem Mandelöl gemachte, anscheinend nicht unerhebliche Einwurf, es möchte die genannte Mischung wohl eine seifenartige, sich allmälig immer mehr verdickende, und — zumal bei verletzten Schlingwerkzeugen, daher namentlich von den in Rede stehenden Vergifteten — nur sehr mühsam niederzuschlingende Masse darstellen, war Veranlassung folg. Versuchs: Man vermischte nämlich am 1. Juni v. J. Nachm. 3 Uhr 2 Quentch. gebrannter Magnesia mit 4 Loth süssen Mandelöls in einem Serpentinsteinmörser. Diese Mischung hatte, als sie vollendet war, ganz die Farbe u. Dicke des flüchtigen Linimentes oder eines Syrups, liess sich selbst in ein mit kleiner Oeffnung versehenes Glas giessen, hatte einen keineswegs kaustischen oder seifenartigen Geschmack, vielmehr den des reinen Mandelöles, und war demnach auch leicht niederzuschlingen. Aber auch am 5. Juni Abends 6 Uhr — also nach wenigstens 98 Stunden — hatte die Mischung weder in Betreff ihrer Consistenz, noch ihrer Farbe, noch ihres Geschmacks sich auch nur im Geringsten verändert; sie blieb vielmehr fortwährend gleichmässig gemischt, und es sonderte sich namentlich freies Oel nicht ab. Erwägt man nun, dass von eben dieser Mischung in einem Vergiftungsfalle schon während 3 bis 4 Stunden etwa 8 Loth verbraucht werden würden; so liegt am Tage, dass der oben erwähnte Einwurf nicht blos ungegründet ist, sondern auch ohne Bedeutung für die Praxis selbst in dem Falle sein würde, dass die fragliche Mischung nach mehr als hundert Stunden die befürchtete allzugrosse Verdickung erleiden sollte.

Um sich demnächst theils von der innigen Verbindung der gebrannten Magnesia mit dem Mandelöl zur Seife, theils von dem Verhältnisse derselben zum Wasser, als Verdünnungsmittel, zu überzeugen, setzte man zu 2 Quentchen dieser seifenartigen Verbindung anfänglich ein halbes Quentchen destillirtes Wasser hinzu. Die Mischung wurde dadurch nicht dünner; ein nochmaliger Zusatz von einem halben Quentchen machte sie schaumig, und als man jetzt, wo sie nicht mehr flüssig war, noch einmal ein Quentchen Wasser hinzusetzte, trennte sich dieselbe nach starkem Schütteln so schnell, dass das Wasser beinahe klar, nur mit einigen Tropfen seifenartiger Mischung gemengt, aus dem Fläschchen gegossen werden konnte; die seifenartige Verbindung blieb zurück. Als aber endlich dieser Mischung noch 1 Loth Wasser zugesetzt wurde — so dass die ganze Wassermenge 6 Quentchen, und das Gewicht der ganzen Mischung 2 Loth betrug, so trennte sich die Seife vollkommen, schwamm auf dem klaren Wasser, und schien von demselben gar

nichts aufgenommen zu haben. Um ausserdem zu ermitteln, ob eine Verdünnung der Mischung erfolge, wenn die gebrannte Magnesia vor dem Zusatze des Oels mit Wasser angerieben würde, mischte man in einem Mörser 2 Quentchen gebrannte Magnesia mit so viel destillirtem Wasser zusammen, dass die Mischung Syrupsdicke hatte, wozu 3 Loth Wasser erforderlich waren, setzte 4 Loth Mandelöl hinzu, goss diese Mischung in ein Medicinglas und schüttelte sie stark. Sie erschien jetzt zwar gleichmässig gemischt, aber sie war zu dick, um aus der Oeffnung des Glases herausfliessen zu können. Nachdem man ihr nochmals 2 Loth Wasser zugesetzt hatte, war sie zwar flüssiger, aber beim Ausgiessen aus dem Glase zeigte sich das Wasser und die Seifenmischung wieder völlig von einander geschieden, und nur insofern verhielt sich diese Mischung anders als die zuerst erwähnte, dass sie sich nicht so schnell und so klar schied, als diese, sich durch starkes Schütteln gleichartiger mengen liess, und sich erst nach geraumer Zeit dergestalt trennte, dass oberhalb eine schaumige, seifenartige, dem flüchtigen Liniment an Farbe und Consistenz ähnliche Mischung, und unter derselben eine milchige wässrige Flüssigkeit wahrzunehmen war. *(Medic. Zeitg. des Ver. in Pr.* 1841. *No.* 9.)

A. Schrötter über den Sauerstoffgehalt der Mineralwasser und eine Methode zu Bestimmung der Kohlensäure in denselben.

Der Verf. analysirte kürzlich den Tempelbrunnen von Rohitzsch und fand in 10000 Theilen des Wassers: 15,461 kohlens. Kalk, 12,931 kohlens. Magnesia, 7,603 kohlens. Natron, 20,242 schwefels. Natron, 0,945 Chlornatrium, 0,123 Eisenoxyd, 0,044 Thonerde, 0,190 Kieselerde, 0,967 Sauerstoffgas, 0,429 Stickstoffgas, 33 Kohlensäuregas. Die Gase wurden bestimmt durch Kochen des Wassers, Absorption der Kohlensäure im Liebigschen Apparate und Analyse des Residuums mittels Phosphor. Auffallend erschien der grosse Sauerstoffüberschuss.

Da alle bisherigen Ansichten über die Entstehung der Mineralwässer sich auf Oxydationsprocesse gründen, und die meisten Untersuchungen des Gasgehaltes einen Ueberschuss an Stickstoff nachgewiesen haben, so schien hierin eine Bestätigung dieser Theorien zu liegen, und man hat den geringen Gehalt an Sauerstoff der noch unzersetzten atmosphärischen Luft zugeschrieben, welche den Wässern beigemengt ist. Um nun hierüber mehr Licht zu erhalten, schien es vor allem nothwendig, mehrere Quellen in dieser Beziehung zu prüfen. Bei allen Versuchen wurde derselbe Kolben, welcher 760 Kubikcentimeter Wasser fasste, und auch dieselbe Entbindungsröhre und der-

selbe Pfropf angewendet, um unter möglichst gleichen Umständen zu arbeiten. Jeder Versuch wurde vier Mal wiederholt, und die Gase zusammen aufgefangen. Die auf 10000 Volumentheile des Mineralwassers berechneten Resultate sind folgende in Kubikcentimetern:

Der Tempelbrunnen zu Rohitsch gab	1013	Kub. Cent.
Die Constantinsquelle zu Gleichenberg	526	—
Der Johannesbrunnen bei Straden	396	—
Die Klausnerquelle bei Gleichenberg	396	—
Die Salzquelle bei Eger	198	—
Die Trinkquelle von Marienbad	198	—
Die Sauerbrunnquelle von Selters	496	—

Das so erhaltene Gasgemenge war bei allen diesen Mineralwässern von der Art, dass sich ein glimmender Holzspan darin schnell entzündete, und mit Lebhaftigkeit fortbrannte. Das Verhältniss des Sauerstoffes zum Stickgas war nahe wie 2 : 1.

Am meisten wunderte es den Verf., einen so bedeutenden Ueberschuss von Sauerstoff im Selterser Wasser gefunden zu haben, da Bischof gerade das Gegentheil hiervon angiebt. Bischof trieb ebenfalls die Gase aus den Mineralwässern durch Kochen aus, und erhielt in einem Falle zehn, im andern zwanzig Mal mehr eines von Aetzkali nicht absorbirbaren Gases, als der Verf., was nicht zu wundern ist, da der Verf. mit Selterser Wasser, wie es im Handel vorkommt, arbeitete, während Bischof das an der Quelle selbst mit grösster Sorgfalt in luftdicht verschliessbaren Flaschen gefüllte Wasser prüfte.

Bischof untersuchte den Gasrückstand mit dem Wasserstoffgas-Eudiometer, und man kann sowohl aus der Uebereinstimmung der Versuche unter sich, als aus den Resultaten, die er mit atmosphärischer Luft erhielt, sehen, wie genau dieser Chemiker arbeitete. Da also an ein Uebersehen, oder an einen sonstigen Irrthum von dieser Seite nicht zu denken ist, so muss die Ursache, dass Bischof keinen Ueberschuss an Sauerstoff fand, irgendwo anders gelegen haben. Sollten nicht etwa die messingenen, ohne Zweifel mit etwas Fett bestrichenen Hähne, mit welchen die Flaschen versehen waren, in denen Bischof das Wasser transportirte, die Verminderung des Sauerstoffgehaltes verursacht haben? Wie dem auch sein mag, so ist es doch keinem Zweifel unterworfen, dass in dem Selterserwasser eine grössere Menge Sauerstoff als Stickstoff enthalten ist, was wahrscheinlich auch bei den Quellen von Geilnau und Fachingen der Fall sein dürfte.

Man kann nach allen diesen Thatsachen nicht umhin, sich zu fragen, woher denn diese unerwartet grosse Menge von Sauerstoff in so vielen Quellen kommen mag. Es bieten sich nur zwei Erklärungsarten dieser inter-

essanten Erscheinung dar. Entweder rührt der Sauerstoff von Superoxyden her, welche durch die Berührung mit Wasser oder Verminderung des Druckes u. dergl. zerlegt und in Oxyde verwandelt wurden, oder er verdankt sein Dasein der von den Mineralwässern absorbirten atmosphärischen Luft. Schon die geringe Menge des vorhandenen Sauerstoffes würde, abgesehen von den übrigen Schwierigkeiten, die erste Ansicht ausschliessen; aber die stete Gegenwart des Stickstoffes und gerade die geringe Menge beider Gasarten scheinen sehr für das letztere zu sprechen. Vergleicht man aber diese Gasgemenge, und insbesondere die des Sauerstoffgases mit denen aus den bisher bekannten Absorptionserscheinungen abgeleiteten Zahlen, so findet man jene viel grösser als diese.

Da nämlich Wasser vom Volumen Eins unter jedem Drucke 0,065 Volumen Sauerstoffgas, und ein eben so grosses Volumen Wasser 0,041 Volumen Stickgas absorbirt, und da ferner die atmosphärische Luft 79 Vol. Stickgas und 21 Vol. Sauerstoffgas enthält (ohne Berücksichtigung sowohl des Wasser- als des Kohlensäuregehaltes derselben, so beträgt, wenn man beide Gase nach dem Mariotte'schen Gesetze auf gleichen Druck reducirt, die absorbirte Luftmenge 0,0468, und diese besteht aus 0,01364 Sauerstoff und aus 0,0332 Stickstoff, was in Procenten 29,15 Sauerstoff und 71,85 p. c. Stickstoff beträgt. Man sieht also, dass die berechnete Menge des Sauerstoffes, obwohl grösser, als die in der Atmosphäre enthaltene, demnach viel kleiner, als die oben gefundene ist.

Indess möchte diese Nichtübereinstimmung der Theorie mit den beobachteten Erscheinungen dennoch nicht genügen, die obige Erklärungsart derselben zu verwerfen, da wir andererseits direkte Versuche besitzen, welche ebenfalls eine sehr bedeutende, zum Theil noch grössere Abweichung von der Theorie zeigen. A. v. Humboldt und Gay-Lussac geben z. B. den Sauerstoffgehalt der von destillirtem Wasser absorbirten Luft zu 32,8, der von Seinewasser absorbirten zu 31,9 Volum-Procente an. Ja, sie fanden sogar, dass 100 Volumen Sauerstoffgas von lufthaltigem Wasser auf 60 — 100 Volumen, Stickgas aber nur auf 97 — 98 Vol. reducirt wurden. Aus 10000 Kubikcentimetern frisch geschöpften Wassers der schnell fliessenden Muhr, die durch Regen und Schneewasser Ende Juni stark angeschwollen war, erhielt der Verf. 146 K. C. eines Gases, das 29,3 p. c. Sauerstoffgas enthielt. Wasser, das bei einem niedrigen Stande der Muhr geschöpft war, gab 150 K. C. einer Luft, die 31,68 p. c. Sauerstoff enthielt. Ein Resultat, das mit obigem vom Seinewasser sehr gut zusammenstimmt. Ein Pumpbrunnen im Laboratorium, der vom Saigwasser der Muhr gespeist wird, enthielt nur Stickgas; was nicht befremden darf, da auf dem Wege, den das durch die Erde dringende Wasser nehmen musste, sich Gelegenheit genug

fand, den Sauerstoff abzugeben, insbesondere, da diese Erde mit organischen Resten imprägnirt ist. Wirklich findet sich in diesem Brunnenwasser etwas Kohlensäure. Eine andere, eine Stunde von Gratz in der Antritz entspringende Quelle, welcher der Antritzbach seine Entstehung verdankt, deren Temperatur immer nahe 8,2° R. ist, gab in 10000 Raumtheilen 335,5 eines Gases, welches 33,6 p. c. Sauerstoff enthielt, was nahe mit der Menge desselben übereinstimmt, die Gay-Lussac und A. v. Humboldt im destillirten und im Regenwasser fanden, nämlich im erstern 32,8, im letztern 31,9 Volumprocente. Döbereiner fand in dem Jenaischen Brunnen 2,5 bis 3 Vol. Proc. einer Luft, die aus 1 Vol. Sauerstoffgas und 2 Vol. Stickgas bestand. In dem Wasser, in welchem die Forellen ursprünglich leben, fand er 2,5 Vol. Proc. einer Luft, die wie das oxydirte Stickgas zusammengesetzt war.

Man sieht hieraus, dass fast in allen Fällen, wo als Ursache des Gasgehaltes eine Absorption der atmosphärischen Luft angenommen werden kann oder vielleicht muss, die in dem Wasser enthaltenen Gasgemenge grösser sind, als sie die Theorie giebt. Dieses Nichtübereinstimmen der Theorie mit den Beobachtungen zeigt uns, dass in den Absorptionsgesetzen noch Manches dunkel ist, und dass mehrere Umstände, die darauf Einfluss haben, noch nicht gehörig erörtert sind. Dies dürfte insbesondere von der Einwirkung eines stark vermehrten Druckes und von den im Wasser gelösten Substanzen gelten.

Das von Henry aufgestellte und von Saussure bestätigte Gesetz, dass bei derselben Temperatur das Volumen eines von einer Flüssigkeit absorbirten Gases unter jedem Druck dasselbe ist, gilt nämlich nur innerhalb der Grenzen, innerhalb welchen das Mariotte'sche Gesetz seine volle Richtigkeit hat. Wird der Druck so gross, dass dies nicht mehr der Fall ist, was eintritt, wenn das Gas seinem Condensationspunkte nahe kommt; so muss das obige Gesetz nothwendig eine Modification erleiden, über welche sich aber jetzt mit Bestimmtheit nichts angeben lässt. Dass aber im Innern der Erde ein hinreichend grosser Druck vorhanden sein könne, um die Gase jenem Punkte nahe zu bringen, oder ihn gar zu erreichen, darf wohl nicht in Zweifel gezogen werden. Nur muss man die condensirende Wirkung desselben gerade nicht aus einer grossen Tiefe abzuleiten suchen, wie dies wohl schon geschehen ist. Denn allerdings würde in einer Tiefe von vier geographischen Meilen der Druck der Luft mehr als sieben und dreissig Mal so gross sein, als an der Erdoberfläche, und die Kohlensäure z. B. wäre dann flüssig; da aber die Zunahme der Wärme für 80 Pariser Fuss 1° C. beträgt, so würde in dieser Tiefe schon eine Temperatur von 1142° C. herrschen, und da die Kohlensäure bei 30° C. bereits einen Druck von 73

Atmosphären braucht, um flüssig zu werden, so wäre es nicht schwer zu beweisen, dass es tief im Innern der Erde gar keine flüssige Kohlensäure geben könne.

Glücklicher Weise braucht man aber gar nicht bis zu einer so grossen Tiefe in das Innere der Erde hinabzusteigen, um die Bedingungen des Vorhandenseins flüssiger Kohlensäure aufzufinden. Es ist natürlich hierzu nichts weiter nothwendig, als dass, wie beim Faraday'schen oder Thilorier'schen Versuche, Kohlensäure in einen Raum eindringt, aus welchem sie entweder gar nicht, oder doch nur in einer zur zudringenden verhältnissmässig kleinen Menge entweichen kann. Kommt dieselbe auch noch mit Wasser in Berührung, so dürften wohl alle Umstände vorhanden sein, um die bisher bekannten Absorptionsgesetze in so weit zu modificiren, dass die oben angegebene grosse Menge von Sauerstoff, die sich in so vielen Mineralquellen nachweisen lässt, dadurch hinreichend erklärt werden könne.

Die mitgetheilten Untersuchungen veranlassten den Verf. auch zu Versuchen über eine bequeme und sichere Methode der Kohlensäurebestimmung. Das Resultat dieser Versuche war die im Folgenden beschriebene Methode:

Es ist bekannt, dass, wenn man in einer Flüssigkeit, welche ein Gas absorbirt hat, einen geeigneten Körper auflöst, dieser das absorbirte Gas aus derselben verdrängt. Dies geschieht aber vielleicht durch keine Substanz vollständig. Entfernt man jedoch den Luftdruck von der Flüssigkeit, oder, was noch besser ist, nimmt man die Verdrängung in einem luftleeren Raume vor, so entweicht die letzte Portion des noch absorbirten Gases vollständig. Hierauf gründet sich nun die hier zu beschreibende Methode, welche man daher zum Unterschiede von den übrigen die Verdrängungs-Methode nennen kann.

Der zur Verdrängung der Gase anzuwendende Körper muss leicht in der Flüssigkeit löslich sein, und diese Lösung darf von den Gasen selbst nichts aufnehmen, auch darf derselbe die chemisch gebundene Kohlensäure daraus nicht vertreiben. Alle diese Bedingungen erfüllt das Chlorcalcium in so hohem Grade, dass es allen andern Substanzen vorgezogen wurde.

Um die Verdrängungsmethode bequem in Ausführung bringen zu können, versieht man eine etwa 40 Zoll lange, 4 Linien weite, an einem Ende geschlossene Barometerröhre mit zwei unmittelbar auf das Glas getheilten Scalen, von denen die eine Längen-, die andere Raumtheile angiebt. Die Längenscala hat ihren Nullpunkt beim offenen, die Raumscala beim geschlossenen Ende, so dass an beiden die Ziffern in entgegengesetzter Richtung zunehmen. Am offenen Ende wird die Röhre eben abgeschliffen, und zwar so, dass ihre Endfläche mit einem Theilstriche der Raumscala zusammenfällt;

der Nullpunkt der Längenscala kann etwa einen halben Zoll ober dem Ende der Röhre liegen. Man verfährt nun auf folgende Art: Zuerst füllt man die Röhre so weit mit Quecksilber, dass etwa ein 5 Zoll langes Stück derselben leer bleibt, sieht aber dabei darauf, dass sich keine Luftblasen an den Wänden anlegen und die Quecksilbersäule genau bei einem Theilstriche der Raumscala, den man sich anmerkt, endigt. Nun füllt man den leer gelassenen Raum mit dem zu untersuchenden Mineralwasser ganz an, legt eine eben geschliffene Glasplatte mit der Vorsicht darauf, dass sich keine Luftblasen unter ihr befinden, und drückt sie mit dem Finger fest an die Röhre, dann kehrt man diese um, so dass das zugeschmolzene Ende derselben nach aufwärts kommt, wobei das Wasser alsogleich in den obern Theil der Röhre steigt. Taucht man nun das untere Ende in eine Schale mit Quecksilber, und zieht die Glasplatte weg, so sinkt das Quecksilber herab, und es entweicht, da nun kein Druck mehr auf die Flüssigkeit statt findet, ein grosser Theil der darin gebundenen Kohlensäure unter starkem Aufschäumen der Flüssigkeit. Dabei sinkt das Quecksilber mehrere Zoll unter die Höhe der Barometersäule herab. Da jedoch auf diese Weise, aus sehr begreiflichen Gründen, bei weitem nicht alle Kohlensäure aus dem Mineralwasser ausgeschieden werden kann, so lässt man nun einige Stückchen geschmolzenes Chlorcalcium durch das Quecksilber in dasselbe gelangen. In dem Augenblicke, als dieses geschieht, tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein, indem in demselben Maasse, als sich das Chlorcalcium in der Flüssigkeit auflöst, die Kohlensäure aus derselben verdrängt wird.

Wenn sich beim Zusatze von neuem Chlorcalcium kein Gas mehr entwickelt, so kann man sicher sein, dass ausser der chemisch gebundenen keine Kohlensäure mehr in derselben vorhanden ist, wie weiter unten gezeigt wird.

Das Füllen der Röhre kann, wenn es die Localität erlaubt, durch Eintauchen derselben in den Brunnen, wobei sie jedoch in verticaler Stellung gehalten werden muss, geschehen. Die Glasplatte wird dann aufgelegt, während die Röhre sich noch unter der Oberfläche der Flüssigkeit befindet. Ist es aber nicht möglich, die Röhre auf diese Art zu füllen, so bewerkstelligt man dies durch Eingiessen des frisch geschöpften Mineralwassers, wobei nur ein höchst unbedeutender, gar nicht in Betracht zu ziehender Verlust von Gas statt findet.

Um das Chlorcalcium bequem handhaben zu können, ist es gut, dasselbe in Stangenform zu bringen, was am besten mittels eines Stangenmodels (Lapisform) geschieht.

Nachdem man nun so lange gewartet hat, bis die Temperatur in den verschiedenen Theilen des Apparates constant geworden, wozu ungefähr eine

Viertelstunde nothwendig ist, während welcher Zeit man sich aber nicht um die Operation zu kümmern braucht, schreitet man zum Ablesen der nothwendigen Zahlen. — Zuerst hat man darauf zu sehen, dass die Röhre vertical stehe, was man sehr leicht dadurch erreicht, dass man sie mittels einer etwa einen Zoll vom Ende angekitteten leichten Fassung, oder auch nur mittels einer fest angezogenen Schleife eines Bindfadens an den Arm eines einfachen Statives aufhängt. Nun bestimmt man den Punkt der Längenscala, bei welchem das Niveau des Quecksilbers im Gefässe steht. Um dies mit Genauigkeit thun zu können, ist es sehr gut, wenn an der Röhre eine Spitze angebracht ist, die mit dem Nullpunkte der Längenscala in einer Horizontalebene liegt. Ist die Röhre so aufgehängt, dass sie gehoben und gesenkt werden kann, so ist es sehr leicht, die Spitze mit der Quecksilberoberfläche im Gefässe genau in Berührung zu bringen. Liest man nun den Stand der Quecksilbersäule in der Röhre ab, so hat man die Länge derselben, welche von der beobachteten Barometerhöhe abgezogen werden muss. — Nach diesem bestimmt man an beiden Scalen den Stand der Flüssigkeit. Die eine derselben giebt die Länge der auf dem Quecksilber befindlichen Flüssigkeitssäule, die andere das Volumen der Kohlensäure an. Hat man die Temperatur und den Barometerstand beobachtet, so ist nichts weiter mehr zu wissen nothwendig, als die Länge der Quecksilbersäule, welche denselben Druck, wie die Flüssigkeitssäule auf das Quecksilber in der Barometerröhre ausüben würde. Um dies zu erfahren, muss man nebst der Länge der Flüssigkeitssäule auch noch ihre Dichte kennen; da es aber viel zu umständlich wäre, diese auf die gewöhnliche Weise durch die Waage zu bestimmen, so ist es zweckmässiger, auf folgende Art zu verfahren: Man lässt sich eine communicirende Glasröhre verfertigen, die etwa 3 — 4 Linien weit ist, deren 8 — 9 Zoll lange Schenkel parallel sind und möglichst nahe an einander liegen. An diese Röhre befestigt man eine Scala, die ein Absehen und einen Nonius trägt. Man kann dieser Scala mit Vortheil die bequeme Einrichtung geben, welche Wollaston bei seinem Hypsometer anwandte, und die Professor Gintl in der Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften aufs neue beschrieben hat.

Giesst man nun etwas Quecksilber in die Röhre, und dann in einen der Schenkel die zu untersuchende Flüssigkeit, so kann man unmittelbar die Länge der Quecksilbersäule beobachten, welche der Flüssigkeitssäule im andern Schenkel das Gleichgewicht hält, woraus man dann durch eine einfache Regeldetri die gesuchte Länge findet, welche ebenfalls von dem Barometerstande abzuziehen ist.

Um zu sehen, in wie weit die nach obiger Methode erhaltenen Resultate unter einander übereinstimmen, wurden folgende Versuche angestellt:

4,6 K. C.	Rohitscher Säuerling	gaben	6,455	Kohlensäure
» »	— —	»	6,562	—
» »	— —	»	6,544	—

also im Mittel 6,52 Kub. Cent. Kohlensäure.

Bei einer andern Bestimmung, wo man die Kohlensäure durch Kochen austrieb, und vom Aetzkali im Liebig'schen Apparate absorbiren liess, erhielt man 6,90 Kub. Cent. Kohlensäure. Hieraus sieht man, dass die hier vorgeschlagene Methode hinreichende Genauigkeit gewährt, und dass sie sich insbesondere zu vergleichenden Beobachtungen eignet.

Um sich direct zu überzeugen, ob aus der Flüssigkeit alle Kohlensäure ausgetrieben sei, brachte man eine grössere Menge derselben, die man durch Anwendung einer 8 Linien weiten Röhre gewonnen hatte, in eine kleine Retorte, und erhielt sie längere Zeit im Kochen, während der Hals der Retorte mit einer Quecksilberwanne in Verbindung gebracht war, wo die entweichenden Gase aufgefangen werden konnten. Schon aus der Art des Kochens war zu schliessen, dass keine absorbirte Kohlensäure mehr in der Flüssigkeit enthalten sei; aber auch als man etwas Aetzkali in den Recipienten treten liess, fand nicht die mindeste Absorption statt.

Das bisher Angegebene bezieht sich nur auf die Bestimmung der im Wasser enthaltenen, nicht an Basen gebundenen, d. i. freien Kohlensäure; man kann aber durch dieselbe Methode auch die chemisch gebundene bestimmen. Zu diesem Behufe braucht man nur, nachdem die freie Kohlensäure verdrängt ist, und alle zu ihrer Bestimmung nothwendigen Zahlen notirt sind, etwas Chlorwasserstoffsäure in die Flüssigkeit gelangen zu lassen, wodurch eine neue Gasentwicklung und ein neues Herabsinken des Quecksilbers eintritt. Wenn bei einem neuen Zusatze von Chlorwasserstoffsäure keine Gasentwicklung mehr statt findet, und die Temperaturen sich wieder ins Gleichgewicht gesetzt haben, macht man alle Bestimmungen ganz wie vorher. Gut ist es, wenn man, nachdem durch Chlorwasserstoffsäure kein Gas mehr entwickelt wird, noch etwas Chlorcalcium in die Flüssigkeit bringt.

Der kleine Fehler, welchen man wegen der ungleichen Dichte der Flüssigkeit bei der ersten und zweiten Bestimmung begeht, ist ohne merklichen Einfluss auf das Resultat, könnte aber auch ganz vermieden werden, wenn man jede der beiden Bestimmungen mit einer neuen Portion Wasser vornehmen würde.

Durch diese zweite Bestimmung ist man in den Stand gesetzt, auch auf das Verhältniss der fixen Bestandtheile zu schliessen; denn ändert sich der Gehalt an chemisch gebundener Kohlensäure, so hat sich auch nothwendig die Menge der fixen Bestandtheile geändert. Aus diesem Grunde ist es

sehr zu wünschen, dass bei fortgesetzten Beobachtungen an einer Quelle diese zweite Bestimmung nicht vernachlässiget werde.

Ist in dem Mineralwasser auch Sauerstoffgas und Stickgas enthalten, so sind sie der erhaltenen Kohlensäure beigemengt, da sie grösstentheils auch durch das Chlorcalcium aus der Flüssigkeit verdrängt werden. Lässt man in das Mineralwasser, nachdem man es in das barometrische Vacuum gebracht hat, ein Stückchen Aetzkali statt des Chlorcalciums gelangen, so rührt die dadurch veranlasste Gasentwicklung nur von entweichendem Sauerstoffe und Stickgase her, da alle Kohlensäure gleich absorbirt wird. Man kann daher auf diese Weise den Sauerstoff- und Stickstoffgehalt des Mineralwassers eben so bestimmen, wie der Gehalt an Kohlensäure, jedoch nicht ganz so genau, da das Aetzkali, besonders das Sauerstoffgas, nicht vollkommen verdrängt. Indess ist dieses einfache Mittel dennoch mit Vortheil anzuwenden, wenn man schnell ein angenähert richtiges Resultat zu erhalten wünscht, oder wenn man Versuche anzustellen beabsichtigt, die nur relative Bestimmungen liefern sollen, da der Fehler schon an sich sehr klein und immer sehr nahe derselbe ist. *(Medic. Jahrb. des k. k. österr. Staats. XXXIII. p.* 337 — 374.)

Ueber *Amylum Dauci*, von v. Torosiewicz in Lemberg.

Der Verf. empfiehlt die Möhrenstärke als Mittel gegen Husten u. s. w., und äussert sich über die Veranlassung zu seinen Versuchen und über Darstellung und Eigenschaften der Möhrenstärke folgendermassen:

Als der für Roob bestimmte, frisch ausgepresste Saft von Möhren im Monat September 1839 der Ruhe ausgesetzt war, sonderte sich ein weisses Pulver ab, welches von der Flüssigkeit getrennt, mit kaltem Wasser abgewaschen und bei 20° R. Wärme getrocknet, das Amylum der Möhre darstellte. Dies gab Anlass zu dem Versuche der Gewinnung einer grösseren Quantität von Stärke, die immer nur durch das Auspressen des Saftes der zerriebenen Möhrenwurzel erhalten wurde. Der geringen Ausbeute wegen ging man aber von dem Vorsatze, die Möhrenstärke statt Arrowroot vorzuschlagen, ab, und setzte das Amylum bei Seite.

Die häufigen Catarrhe des Frühjahrs 1840 veranlassten den Verf., das *Amylum Dauci* anzuwenden, um so mehr, als dasselbe seit der Aufbewahrung durch mehrere Monate einen starken, der Veilchenwurzel ähnlichen Geruch angenommen hatte. Die Anwendung hatte den besten Erfolg. Diese Eigenschaft und Wirkung des *Amylum Dauci* wurde von mehrern Aerzten bestätigt.

Schon in älteren Zeiten wurden die Möhren als Hausmittel bei Husten gebraucht, und der aus der frischen Wurzel ausgepresste und eingedickte Saft *(Roob Dauci)* wider die Würmer und wider die Wassersucht gebraucht und angerühmt.

Die genaue chemische Untersuchung über die Bestandtheile der gelben Möhre haben wir Wackenroder zu verdanken. Derselbe behauptet, dass der geronnene Eiweissstoff des Möhrensaftes, seines Gehaltes an ätherischem und fettem Oele wegen, dem *Succus Dauci* vorzüglich seine wurmtreibende Eigenschaft ertheilt, und daher bei Bereitung des Roobs nicht abgesondert werden sollte, widrigenfalls das *Roob Dauci* kaum etwas anderes als gemeiner Syrup bleibt.

Es können also die öligen Bestandtheile der Möhre in grösseren Gaben mittels des coagulirten Eiweissstoffes in Roob wirklich ein kräftiges Anthelminticum sein*, wogegen sie in kleinen Dosen, wie dies der Fall bei der Möhrenstärke ist, ein vortreffliches Brustmittel abgeben, wo nicht nur die Stärke, wenn man sich dieselbe in ganz reinem Zustande denkt, als gewöhnliche Stärke, sondern die ihr anhängenden Bestandtheile der Möhre, die weder durch das Auswaschen, noch während des Trocknens bei + 20° R. weggeschafft werden können, zusammen die heilsame Wirkung ausüben.

Nach mehreren Versuchen ist die zweckmässigste Gewinnung der Stärke aus den Möhren die, dass man die frische Wurzel zu feinem Brei zerreibt, gut auspresst, und aus dem erhaltenen Safte nach zwölfstündigem Aussetzen an einem kühlen Orte die Stärke absondert, mit Wasser auswäscht und bei gelinder Wärme trocknet. Länger als 12 Stunden den Saft der Ruhe zu überlassen, ist nicht rathsam, denn die Zersetzung desselben geht stets um so geschwinder vor sich, als er in warmen Tagen bereitet wurde. Es scheidet sich zum Theil der Eiweissstoff aus, fällt mit der Stärke zusammen, und kann nur durch mehrmaliges Aufgiessen mit frischem Wasser — da derselbe viel früher niedersinkt als die Stärke — getrennt werden. Auf diese Art wurden aus 100 Pfund (Medicinalgewicht) geriebenen Möhren 36 Drachmen Stärke erhalten, was weder durch das Auskneten des Möhrenbreies in einem Sacke unter Wasser, noch aus den getrockneten Wurzeln herausgebracht werden konnte, und welche Bereitungsarten nicht nur umständlicher und zeitraubender sind, als die erste, sondern auch ein minder reines Pro-

---

* Zehn Pfund ausgepressten Möhrenbreies gaben 68 Unzen Saft, aus welchem nach dem Erhitzen im Dampfbade der Eiweissstoff sich absonderte. Derselbe stellte nach Eintrocknen und Pulverisiren ein gelbes Pulver von 339 Gran dar, dessen specifisches Gewicht 1,322 war. Der Saft, bis zur Honigdicke abgedampft, wog 7 Unzen — somit würde 1 Loth *Roob Dauci* 24,2 Gran *Albuminis Dauci* enthalten.

dukt liefern, indem die Stärke immer mit feinem Faserstoff der Wurzel vermengt bleibt. Am vortheilhaftesten könnte die Stärke im Grossen fabrikmässig bereitet werden, wo man den Saft für Syrup, und die Pressrückstände als vortreffliches Viehfutter gewinnen würde.

Um aber die angegebene Menge von Stärke zu erhalten, ist es nöthig, nicht nur auf die Qualität der Wurzel, sondern auch auf die Zeit, wann dieselbe zu verarbeiten ist, Rücksicht zu nehmen.

In dieser Beziehung haben die von dem Verf. angestellten Versuche erwiesen, dass die lichtgelbe Möhre vorzuziehen ist, theils wegen des grösseren Gehaltes an Stärke, theils auch wegen der bessern Absonderung derselben von dem Safte, als dies bei den röthlichen und orangegelben Möhren der Fall ist, welche Nüancen die Wurzeln nach Verhältniss des assimilirten Kohlenstoffes erhalten, so wie sie nach der Wahl der Düngungsmittel mehr oder weniger stärkehaltig werden. Aus der Analogie, dass in den mit Pflanzenerde und in nicht gedüngtem Boden cultivirten Getreidearten der Gehalt an Stärke sich um vieles vermehrt, hat der Verf. die gelbe Möhre in nicht gedüngtem Boden wachsen lassen, und vom 18. August bis November 1840 die Versuche behufs der Stärkeerzeugung von Zeit zu Zeit angestellt.

Am 18. August wurde ein Theil der Möhren ausgegraben. Nachdem der obere grüne Theil, wie auch die dünnen Wurzeln, die zum Zerreiben nicht dienlich sind, abgeschnitten waren, zeigten die Wurzeln eine Länge von beinahe 5 Zoll, hingegen betrug die Dicke bei den meisten nur 1 Zoll im Durchmesser. 100 Pfund zerriebene Möhrenwurzel gaben 30 Drachmen und 42 Gran Stärke. Fast die nämliche Menge gewann man auch am 28. August; hingegen am 15., dann 23. September fing die Quantität der Stärke an sich zu vergrössern, und bis zum 3. October erreichte sie ihr Maximum, d. i. 36 Drachmen. Von dieser Zeit an aber nahm sie am Gehalte ab, so zwar, dass, als die Wurzeln am 24. October frisch ausgegraben wurden, man nicht mehr als 11 Drachmen 24 Gran Stärke von 100 Pfund Möhren ausscheiden konnte.*

Während des Aufbewahrens der Möhren zur Winterszeit, obwohl in den besten Kellern, wo die Wurzeln weder erfrieren, noch austreiben, verschwindet die Stärke in kurzer Zeit gänzlich. Das Carotin scheint auch einer Veränderung zu unterliegen, da bei dessen Darstellung man nur eine hochrothe schmierige Masse und klares fettes Oel erhalten habe, aus welcher sich keine Krystalle bildeten. Dass Andere glücklicher waren,

* Obwohl Podgorze beinahe 50 Meilen von Lemberg westlich entfernt ist, so erhielt der dortige Apotheker, Herr Skakalski, fast die nämlichen Resultate.

und, wo der Verf. im Monate Februar 1840, verschiedene Varietäten der Möhren versuchend, nirgends eine Spur von Stärke entdecken konnte, dieselbe in ihren Bereitungsversuchen gefunden haben, wird eine besondere Anomalie bleiben.

Anders aber verhält es sich mit der Möhrenwurzel, wenn dieselbe in ihrem stärkereichsten Zustande, nach Beschaffenheit des Sommers, im Anfange oder zu Ende des Monats September getrocknet und aufbewahrt wird. Zu jeder Jahreszeit erhält man dann durch Auskneten der Wurzel die unveränderte Stärke. 14 Theile der trocknen Wurzel entsprechen 100 Theilen der frischen.

Die Möhrenstärke besitzt eine gelblich weisse Farbe, ist von einem etwas süsslich aromatischen Geschmacke, und der Geruch erinnert sogleich an die Veilchenwurzel. Sie ist im Anfühlen viel rauher, als die bekannten Stärkarten, und ohne Glanz. Das specifische Gewicht der Möhrenstärke bei + 30° R. getrocknet ist 1,476. Aus einer verdünnten Auflösung im kochenden Wasser scheidet sich eine geringe Menge von gelber Substanz aus. Die Substituirung der Möhrenstärke durch ein Gemisch der gemeinen Stärke mit dem geronnenen, ausgetrockneten Eiweissstoffe des Möhrensaftes lässt sich leicht dadurch entdecken, dass die echte Möhrenstärke ein gleichförmiges Pulver darstellt; wogegen in dem Gemenge, wenn es auch ganz fein gerieben ist, immer graue Stäubchen mit freiem Auge zu unterscheiden sind.

So wie der Verf. im Jahre 1833 die Melonenwurzel und das aus dieser erzeugte Melonemetin als ein viel sichereres, Brechen erregendes Präparat, als das vielgerühmte Emetin der Ipecacuanhawurzel vorgeschlagen hat, eben so sollten nun auch seiner Ansicht nach das *Amylum* und *Albumen Dauci exsiccatum*, welches letztere im Dampfbade zu trocknen und in wohl verkorkten gelben Gläsern aufzubewahren ist, als neue Arzneimittel angenommen werden. Ob sie sich als solche dauernd erhalten werden, müssen die mit dem echten *Amylum Dauci*, und mit dem nicht lange aufzubewahrenden *Albumen Dauci* anzustellenden Versuche weiter noch bestätigen. *(Medic. Jahrb. des k. k. österr. St. XXXIII. p.* 527 — 535.)

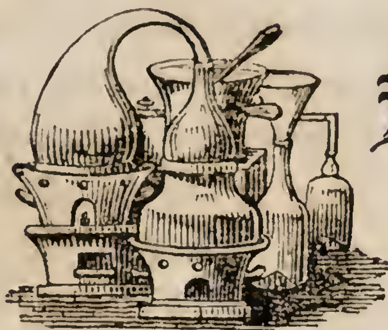
Darstellung der Wolframsäure, nach Wittstein.

4 Theile feingepulvertes Wolframerz (wolframsaures Eisen- und Manganoxydul), 4 Th. Salpeter und 8 Th. kohlensaures Kali werden gemischt in einem Platin- oder hessischen Schmelztiegel erhitzt. Das Gemenge schmilzt ziemlich leicht und steigt nicht. Das Schmelzen muss so lange fortgesetzt

werden, bis das Kochen aufgehört hat, das Ganze die Consistenz eines Mellago besitzt, eine herausgenommene Probe sich mit dunkelgrüner Farbe in Wasser zertheilt, und das nicht Gelöste, mit einem Glasstabe gerieben, kein kritzelndes Geräusch mehr erzeugt. Beendigt man die Operation früher, so hat dies einen Verlust an Wolframsäure zur Folge. Um 4 Unzen Wolfram zu zersetzen, ist ein fast achtstündiges Schmelzen nothwendig; man thut daher wohl, nicht mehr auf einmal in einen Tiegel zu nehmen, und, wenn man grössere Quantitäten bereiten will, lieber mehrere dergleichen Tiegel zugleich einzusetzen. Die dunkelgrüne Masse wird nun in ein eisernes Gefäss ausgegossen, nach dem Erkalten nebst dem Tiegel, in welchem noch ein Theil zurückgeblieben ist, mit 30 Theilen Wasser, und zur Zerstörung der Mangansäure und vollständigen Fällung des Mangans und Eisens mit 2 Theilen Alkohol versetzt und erhitzt. Nachdem die Auflösung farblos geworden ist, wird sie von dem braunen Niederschlage abfiltrirt und dieser ausgewaschen. Sämmtliche Flüssigkeiten, in welchen sich nun die Wolframsäure an Kali gebunden, nebst freiem kohlensauren Kali und etwas salpetrigsaurem Kali befindet, werden vereinigt.

Diese rohe Auflösung des wolframsauren Kali's wird mit einer wässrigen Auflösung von Chlorcalcium (auf 4 Th. in Arbeit genommenes Wolfram 4 Th. Chlorcalcium) versetzt (wodurch ein starker weisser Niederschlag entsteht), und nun so lange Salzsäure hinzugefügt, bis das Ganze stark sauer ist. Es fällt nur wolframsaurer Kalk nieder, während alles Kali an die Salzsäure geht. Man lässt absetzen, dekantirt, giesst noch einmal Wasser auf, dekantirt wieder nach erfolgtem Absetzen, und kocht den Rückstand mit einem Zusatz von einem halben Pfund Salzsäure so lange, bis das Gemisch, welches nach und nach gelb wird, sich nicht dunkler mehr färbt. Dieser Zeitpunkt tritt nach viertel- bis halbstündigem Kochen ein. Die Wolframsäure wird dann gewaschen und getrocknet. — Die Entfernung der über dem Niederschlage (wolframsauren Kalk) stehenden Salzlauge vor dem Kochen mit Salzsäure ist nothwendig; denn unterlässt man sie, so wird er, selbst durch anhaltendes Kochen, nicht gelb, sondern bleibt weiss, wahrscheinlich weil sich die Wolframsäure wiederum mit etwas Kali und Salzsäure verbindet. *(B. R. XXXIII. p.* 82 — 86.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central  Blatt.

3. April 1841. № 14.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

O. L. Erdmann über die Zersetzungsprodukte des Chlorisatins und Bichlorisatins.*

Verhalten des Chlorisatins u. s. w. zu Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffammoniak. Leitet man durch eine Auflösung von Chlorisatin, Bichlorisatin oder die entsprechenden Bromverbindungen einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, so wird die Lösung entfärbt und es bildet sich ein weisser Absatz, der ein Gemenge von Schwefel und einer neu gebildeten Verbindung ist, welche die Elemente des Chlorisatins und Bichlorisatins *plus* 2 Atome Wasserstoff enthält. Man trennt dieselbe vom gefällten Schwefel durch Digestion mit Schwefelkohlenstoff. Weit bequemer wendet man jedoch zur Darstellung dieser Verbindungen das Schwefelwasserstoffammoniak an. Chlorisatin und Bichlorisatin lösen sich schon in der Kälte sehr leicht in Schwefelwasserstoffammoniak zu einer gelben Flüssigkeit auf. Beim Stehenlassen der Auflösung in einem verschlossenen Gefässe, noch schneller aber beim Erwärmen, trübt sich dieselbe und setzt einen weissen, bisweilen ins Röthliche oder Gelbliche, und wenn das Schwe-

* Auch die in folgender Abhandlung enthaltenen Analysen sind mit dem Apparate von Hess ausgeführt. H. Rose hat einen Einwurf gegen die Hess'sche Methode daraus hergeleitet, dass Kalilösung Sauerstoff etwas mehr absorbire, als atmosphärische Luft. E. glaubt jedoch, dass die von R. beobachtete Gewichtsdifferenz nur davon herrührt, dass die mit Sauerstoff gefüllte Kugel schwerer ist, als die mit Luft gefüllte. In jedem Falle wird der Einwurf beseitigt, wenn man vor der Wägung etwas atmosphär. Luft durch den Apparat zieht. Es wird dann allemal das frühere Gewicht hergestellt.

felwasserstoffammoniak nicht frisch bereitet war und freies Ammoniak enthält, sogar ins Violette ziehenden Niederschlag ab, den man durch schnelles Auswaschen mit luftfreiem Wasser frei von beigemengtem Schwefel erhält.

Chlorisatyd. Man erhält dasselbe durch Behandlung des Chlorisatins mit Schwefelwasserstoffammoniak in Gestalt eines weissen pulverigen Niederschlages. Wird das Chlorisatyd bei 120° getrocknet, so nimmt es eine blassröthliche Farbe an, ohne jedoch sein Gewicht zu verändern. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in heissem sehr wenig löslich; kalter Alkohol scheint ohne Wirkung darauf zu sein, in siedendem Alkohol ist es löslich und setzt sich daraus beim Erkalten in undeutlich krystallinischen Rinden ab. Mit Ammoniak färbt es sich roth und löst sich in der Wärme zum Theil zu einer rothen Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten ein rothes Pulver absetzt. Beim Erhitzen zersetzt sich das Chlorisatyd, indem es zuerst Wasser abgiebt und sich dabei rothbraun färbt. Bei weiterer Erhitzung schmilzt die Masse und wird unter Entwicklung eines gelben sauren Rauches mit Hinterlassung von Kohle völlig zerstört. Es besteht aus:

C	55,39	16	=	1222,96	55,46
H	2,87	10	=	62,40	2,83
N		2	=	177,04	8,03
Cl		2	=	442,65	20,07
O		3	=	300,00	13,61
				2205,05	100,00

Hiernach erscheint das Chlorisatyd als ein Hydrür des Chlorisatins. Indessen lässt sich der aufgenommene Wasserstoff der Verbindung nicht entziehen, wenn man sie, in Wasser zerrührt, mit Chlor behandelt. Sie scheint dabei keine Veränderung zu erleiden, ausser dass ihre Farbe nach längerer Einwirkung des Chlors etwas röthlich oder blass violett wird.

Bichlorisatyd. Die Bildungsweise und die äusseren Eigenschaften, so wie das Verhalten des Bichlorisatyds gegen andere Stoffe stimmen genau mit denen des Chlorisatyds überein. Die Substanz wurde bei 120° getrocknet, wobei sie sich rosenroth färbte. Sie besteht aus:

C	46,93	47,29	47,37	46,59	16	=	1222,96	46,19
H	2,74	2,56	2,62	2,49	10	=	62,40	2,36
N					2	=	177,04	6,68
Cl	33,20				4	=	885,30	33,43
O					3	=	300,00	11,34
							2647,70	100,00

Die gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffüberschüsse haben jedenfalls ihren Grund darin, dass das zur Bereitung des Präparates angewandte Bichlorisatin nicht ganz frei von Chlorisatin war.

Bibromisatyd. Die Darstellung und äusseren Eigenschaften stimmen mit denen des Chlorisatyds und Bichlorisatyds überein. Die Farbe des zur Analyse verwandten Präparates, das aus einem ganz reinen Bibromisatin erhalten worden war, erschien blass gelblich; bei 100° getrocknet, nahm es, ohne am Gewicht zu verlieren, eine rosenrothe Farbe an. Stärker erhitzt, wird die Verbindung braun und verliert Wasser. Sie besteht aus:

C	32,34	32,602	16 =	1222,96	32,88
H	1,88	1,95	10 =	62,40	1,68
N	4,94		2 =	177,04	4,76
Br			4 =	1956,60	52,61
O			3 =	200,00	8,07
				3719,00	100,00

Verhalten des Chlorisatyds und Bichlorisatyds beim Erhitzen. Chlorisatyd beginnt bei 180° Wasser abzugeben, bei 200° ist die Entwickelung stärker, sie hört aber erst auf, wenn das Produkt über 200° erhitzt wird, wobei der Rückstand eine braunviolette Farbe annimmt.

Ehe noch die Entwickelung von Wasserdampf aufgehört hatte, zeigten sich im Halse des Kölbchens, das mit der Luftpumpe in Verbindung stand und fortwährend ausgepumpt wurde, Krystalle von Chlorisatin sublimirt. Das im Kölbchen enthaltene veränderte Produkt von braunvioletter Farbe war offenbar ein Gemenge, an dessen Oberfläche man deutlich Krystalle von Chlorisatin unterscheiden konnte. Es wurde mit Alkohol übergossen, der sich sogleich orange färbte, und so lange mit Alkohol ausgekocht, bis sich die letzten Portionen nicht mehr färbten. Die tief orange gefärbte Lösung setzte beim Erkalten das aufgelöste, noch unverändert gebliebene Chlorisatyd, gemengt mit Chlorisatin, ab; die über dem Absatze stehende Flüssigkeit gab beim Abdampfen Chlorisatin, das in chlorisatinsaures Kali verwandelt und an der charakteristischen Reaction gegen Bleisalze mit Bestimmtheit erkannt wurde.

Der Rückstand vom Auskochen des erhitzten Chlorisatyds stellt ein schmutzig violettes Pulver dar, das in Wasser, Alkohol und Salzsäure unlöslich, in Kalilauge aber mit gelblicher Farbe löslich ist. Die alkalische Auflösung, mit Salzsäure versetzt, giebt einen gelben Niederschlag, der sich in siedendem Wasser mit gelblicher Farbe auflöst.

Der violette Körper, Chlorindin, enthielt 2,64 — 2,93 H und 56,59 — 57,48 C; ferner 22,34 Cl.

Chlorisatin und Chlorindin bilden sich dem Anscheine nach in gleichen Mengen aus dem Chlorisatyd, ausserdem entsteht dabei ein halbes Atom W. Die Formel C_{16} H_{10} N_2 Cl_2 O_2, welche hiernach die Zusammensetzung

des Chlorindins darstellen muss, fordert 58,09 Kohlenstoff, 2,9 Wasserstoff und 21,15 Chlor.

Ganz entsprechend dem Chlorisatyd verhalten sich beim Erhitzen das Bichlorisatyd und das Bibromisatyd, nur liegt die Temperatur, bei welcher die Zersetzung dieser Körper beginnt, niedriger als die, welche zur Zersetzung des Chlorisatyds erforderlich ist. Das Bichlorindin gleicht ganz dem Chlorindin. Um gewiss zu sein, dass die beim Erhitzen des Bichlorisatyds sublimirende Substanz wirklich Bichlorisatin sei, wurde sie in bichlorisatinsaures Kali verwandelt, und durch das Verhalten des erhaltenen Salzes gegen Kupfer- und Bleisalze sich von seiner Identität mit dem bichlorisatinsauren Kali überzeugt.

Das Bibromindin ist tief schwarzroth von Farbe und in Alkohol etwas löslich. Nachdem Alkohol das Bibromisatin aus dem Produkte von der Zersetzung des Bibromisatyds ausgezogen hat, färben sich neue Antheile von Alkohol, mit welchen man den Rückstand kocht, sehr schön purpurroth. Die Lösung setzt beim Stehen an der Luft allmählig ein purpurrothes Pulver ab.

Verhalten des Chlorisatyds und Bichlorisatyds gegen Kali.

Chlorisatyd löst sich in erwärmter Kalilauge leicht mit gelblicher Farbe auf. Um zu sehen, ob der Zutritt der Luft hierbei von Einfluss sei, wurde die Auflösung in einem geschlossenen Raume angestellt, es fand aber weder eine Gasentwickelung, noch eine Absorption dabei statt. Aus der Auflösung krystallisirt beim Erkalten ein Salz in glänzenden Blättchen, das man leicht an seinem Verhalten gegen Säuren, so wie gegen Blei- und Kupfersalze als chlorisatinsaures Kali erkennt. Die Mutterlauge, aus welcher dieses Salz krystallisirt ist, giebt bei der Verdünnung mit Wasser eine schwache Trübung; nach dem Abfiltriren mit Salzsäure versetzt, giebt sie einen hellgelben Niederschlag, der sich in siedendem Wasser mit blassgelber Farbe zum grössten Theile auflöst. Der zurückbleibende Antheil färbt sich, je mehr seine Menge beim Auskochen abnimmt, immer dunkler und nimmt zuletzt eine bräunlich-violette Farbe an. Kocht man diesen Rückstand, wenn er an siedendes Wasser nichts mehr abzutreten scheint, mit Alkohol aus, so nimmt er sofort eine violette Färbung und das ganze Ansehen des im vorhergehenden Abschnitte beschriebenen violetten Körpers an. Aus den wässrigen Abkochungen des gelben, durch Säuren erzeugten Niederschlages setzt sich beim Erkalten ein fast citronengelber Niederschlag ab, der sich in Alkohol und Kali leicht löst.

Wendet man zur Fällung der Mutterlauge, aus welcher das chlorisatinsaure Kali krystallisirt ist, Essigsäure an, so fällt der gelbe Niederschlag noch reiner gelb aus, als bei Anwendung von Salzsäure, und er löst sich in

Wasser fast vollständig auf. Setzt man dann zu der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit Salzsäure und erhitzt die Flüssigkeit, so färbt sie sich tief orange, und es scheiden sich während des Erhitzens dunkelviolette Flocken ab, die man durch Abfiltriren der siedenden Flüssigkeit rein erhält. Sie sind in Alkohol ganz unlöslich. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich Chlorisatin ab. Es entstehen also bei der Einwirkung des Kali's auf das Chlorisatyd und der Zersetzung der alkalischen Lösung durch Säuren drei Körper: Chlorisatinsäure, die ihrerseits wieder Chlorisatin liefert, der gelbe und der violette Niederschlag.

Der violette Niederschlag gleicht in Ansehen und Verhalten durchaus dem Chlorindin und enthält auch 2,7 H, 57,43 C.

Bichlorisatyd löst sich in erwärmtem Kali, gleichviel ob die Luft Zutritt hat oder nicht, zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten ein gelbes Salz in glänzenden Schüppchen krystallisirt, das ganz das Ansehen des bichlorisatinsauren Kali's zeigt, aber davon wesentlich verschieden ist. Seine Lösung giebt, mit Salzsäure versetzt, einen gelblich-weissen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser mit strohgelber Farbe auflöst und sich beim Erkalten daraus wieder absetzt, während das bichlorisatinsaure Kali unter gleichen Umständen Bichlorisatin liefern würde. Versetzt man die Mutterlauge, aus welcher das Salz sich abgeschieden hat, in der Kälte mit Salzsäure, so erhält man einen schmutzig-gelben Niederschlag, der, nach dem Abfiltriren mit Wasser ausgekocht, sich zum grössten Theile auflöst und sich aus der erkaltenden Flüssigkeit in röthlich-gelben Flocken wieder ausscheidet, während die Flüssigkeit orange gefärbt bleibt. Es bleibt endlich ein violettes Pulver ungelöst zurück, ganz dem beim Chlorisatyd beobachteten ähnlich, das man durch Auskochen mit Alkohol reinigen kann. Die von dem durch Salzsäure erhaltenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit färbt sich beim Erhitzen dunkelorange und setzt nach dem Erkalten Bichlorisatin ab.

Der aus dem Kalisalze durch Zusatz von Säuren erhaltene Niederschlag ist gelblich-weiss, etwas ins Röthliche fallend. In Kali löst er sich mit Leichtigkeit auf, und wenn er durch Essigsäure niedergeschlagen und also völlig frei von Bichlorisatin ist, ohne sich erst dunkel zu färben; er erzeugt damit sogleich wieder ein leicht kryst. Salz, das, mit Salzs. gefällt, einen hellgelben, in siedendem W. vollständig löslichen N. giebt. Dieser besteht aus:

C	44,38	45,4	16	=	1222,9	44,5
H	2,40	2,3	10	=	62,4	2,27
N			2	=	177,0	
Cl			4	=	885,3	
O			4	=	400,0	

Der gelbe Niederschlag ist demnach mit der Bichlorisatinsäure isomerisch. Der Verf. nennt ihn Bichlorisatydsäure oder ᵇBichlorisatinsäure.

Das bichlorisatydsaure Kali ähnelt im Aeussern ganz dem bichlorisatinsauren Kali. Es ist in Wasser und Alkohol leicht auflöslich. Die wässerige Lösung giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben flockigen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst und daraus beim Erkalten wieder pulverig ausscheidet. Schwefelsaures Kupferoxyd bewirkt darin einen braungelben flockigen Niederschlag, in welchem sich nach einiger Zeit rothe Punkte zeigen. Er ist ebenfalls in der siedenden Flüssigkeit löslich. Salpetersaures Silberoxyd giebt einen hellgelben flockigen Niederschlag, der beim Sieden bräunlich wird. Chlorbaryum erzeugt nach einiger Zeit einen gelben flockigen Niederschlag, der sich in der siedenden Flüssigkeit löst; beim Erkalten der Lösung scheiden sich gelbe Krystalle aus.

Es entwickelt sich bei der Einwirkung des Kali's auf das Bichlorisatyd kein Ammoniak, und die mit Essigsäure zersetzte alkalische Lösung enthält kein Chlor. Andererseits lässt sich wohl mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass der bei der Reaction entstehende violette Körper, dem bei der Einwirkung des Kali's auf Chlorisatyd entstehenden Chlorindin entsprechend, nach der Formel $C_{16}\ H_{10}\ N_2\ Cl_4\ O_2$ = Bichlorindin, zusammengesetzt sei.

Der früher erwähnte, bei der Einwirkung des Kali's auf Chlorisatyd entstehende gelbe Körper dagegen entspricht ohne Zweifel der Bichlorisatydsäure, und ist also $C_{16}\ H_{10}\ N_2\ Cl_2\ O_4$ = Chlorisatydsäure oder ᵇChlorisatinsäure.

In Kali löst er sich mit gelber Farbe auf, das gebildete Salz hat nur eine geringe Neigung zu krystallisiren und scheidet sich bei zu starker Abdampfung in halbflüssigen Flocken oder als eine dicke schwere Flüssigkeit aus der Kalilauge ab, die sich aber bei Zusatz von Wasser sogleich wieder auflöst. Bei langsamer Verdunstung erhält man das Salz undeutlich krystallisirt. Durch Auspressen, Liegenlassen an der Luft, zur Sättigung des anhängenden Kali's mit Kohlensäure, und Auflösen in Alkohol gereinigt und nach dem Verdunsten des Alkohols in Wasser gelöst, gab es mit essigsaurem Bleioxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd und Chlorbaryum gelbe Niederschläge, die sich beim Stehen nicht veränderten, beim Erhitzen in den Flüssigkeiten, worin sie gebildet worden waren, sich auflösten und sich nach dem Erkalten pulverig wieder ausschieden.

Verhalten des Chlorisatins und Bichlorisatins gegen Salpetersäure, Ammoniak u. s. w.

Salpetersäure löst das Chlorisatin in der Wärme unter lebhafter

Entwickelung von Stickstoffoxyd zu einer gelben Flüssigkeit auf, aus der beim Verdünnen mit Wasser ein weisser Niederschlag sich abscheidet, welcher beim Erwärmen zu einem harzartigen Körper zusammenbäckt. Setzt man die Einwirkung längere Zeit fort und dampft dann die Flüssigkeit ab, so erhält man ausser dem harzigen Körper Kleesäure und ein stickstoffhaltiges Produkt, das zwischen den Krystallen der Kleesäure in warzigen Körnern anschiesst, in Wasser löslich und sauer ist.

Bichlorisatin verhielt sich ähnlich wie Chlorisatin gegen Salpetersäure, nur war das neue Produkt löslicher und deshalb schwerer krystallisirt zu erhalten. Es schied sich beim Erkalten seiner wässrigen Lösung in undeutlich krystallinischen weissen Flocken aus. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Bichlorisatin blieb ein kleiner Theil ungelöst zurück, der dem Ansehen nach unverändertes Bichlorisatin zu sein schien, der sich aber selbst bei Behandlung mit siedender rauchender Salpetersäure nicht veränderte. Dieser Rückstand löste sich sehr leicht in Kali auf, die alkalische Lösung, mit Salzsäure versetzt, gab einen hellgelben Niederschlag, der sich beim Sieden mit Wasser nicht veränderte. Der von der Salpetersäure ungelöst gebliebene Theil des Bichlorisatins scheint also ein neues Produkt der Einwirkung der Salpetersäure auf das Bichlorisatin zu sein.

Wässriges Ammoniak löst das Chlorisatin in der Wärme mit rother Farbe auf, die aber bei fortgesetzter Erwärmung wieder verschwindet, worauf die Flüssigkeit bräunlich-gelb erscheint. Abgedampft hinterlässt die Auflösung eine rothgelbe, nicht krystallinische Masse, die sich in siedendem Wasser nicht wieder vollständig auflöst. Die siedend von dem Rückstande abfiltrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten einen weissen pulverigen Bodensatz ab.

Bichlorisatin zeigt gegen Ammoniak ein ganz ähnliches Verhalten. Als zu der siedend bereiteten und entfärbten Lösung Salzsäure gesetzt wurde, bildete sich ein gelber flockiger Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löste und sich daraus beim Erkalten krystallinisch mit dem Aussehen des Bichlorisatins abschied.

In einer Auflösung von Einfach-Schwefelkalium lösen sich Chlorisatin und Bichlorisatin in der Kälte mit dunkelrother Farbe zu einer fast undurchsichtigen Flüssigkeit auf; beim Erhitzen wird dieselbe gelb, es schwimmt aber eine unauflösliche Substanz von röthlich-grauer Farbe darin. Setzt man nach dem Abfiltriren die Lösung der Luft aus, um das überschüssige Schwefelkalium zu oxydiren, dampft ab und zieht den Rückstand, nachdem er so lange an der Luft gelegen hat, dass er mit Bleisalzen keine dunkle Färbung mehr giebt, mit Alkohol aus, so erhält man Lösungen, welche beim Verdunsten Salze geben, die durchaus die Eigenschaften des chlorisatinsauren

und bichlorisatinsauren Kali's besitzen und keinen Schwefel enthalten. Die unauflösliche abfiltrirte Substanz dagegen ist schwefelhaltig.

Verhalten des Chlorisatins und Bichlorisatins bei weiter fortgesetzter Einwirkung des Chlors.

Weder Chlorisatin noch Bichlorisatin scheinen eine weitere Veränderung zu erleiden, wenn man dieselben in Wasser zerrührt und mehrere Stunden lang der Einwirkung eines Chlorstromes unterwirft. Auch das directe Sonnenlicht äussert keinen bemerkbaren Einfluss.

Löst man dagegen Chlorisatin oder Bichlorisatin in Alkohol auf und leitet durch diese Lösung einen Chlorstrom, so erfolgt sehr bald eine Zersetzung der aufgelösten Verbindungen, deren Produkte dieselben sind, man mag Chlorisatin oder Bichlorisatin allein oder ein Gemenge von beiden zu dem Versuche genommen haben. Am besten wendet man eine siedend gesättigte Auflösung von Chlorisatin oder Bichlorisatin an, in welcher sich noch ein Ueberschuss von ungelöster Substanz befindet, und beginnt mit dem Einleiten des Chlors, während die Flüssigkeit noch heiss ist. Durch die Reaction des Chlors auf den Alkohol erhält sich die Flüssigkeit bei einem lebhaften Gange der Chlorentwickelung fortwährend heiss. Bald verschwinden die noch ungelösten Portionen von Chlorisatin und Bichlorisatin, die Farbe der Flüss. wird nach einiger Zeit heller, später tritt eine Trübung ein, es scheiden sich Flocken aus, die sich allmählig zusammenballen und sich zuletzt am Boden des Gefässes zu einer zähen bräunlich-gelben Flüssigkeit vereinigen, die mit einer Menge von kleinen glänzenden Blättchen angefüllt ist. Man setzt die Einwirkung des Chlors so lange fort, bis die Menge der dicken Flüssigkeit nicht mehr zunimmt und das Chlor unverändert durch die Flüssigkeit zu entweichen anfängt.

Es scheinen bei dieser Reaction keine anderen gas- oder dampfförmigen Produkte zu entstehen, als die, welche von der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol herrühren; man bemerkt den Geruch des Salzäthers und die Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure.

Nach dem Erkalten der mit Chlor behandelten Flüssigkeit erscheint der über der ölartigen Schicht stehende Theil derselben hellgelb gefärbt; die Wände des Gefässes sind mit Krystallen von Salmiak bedeckt, und dasselbe Salz findet sich auch über der untern Schicht in grosser Menge pulverförmig abgelagert. Die gelbe Flüssigkeit enthält ausserdem sehr viel freie Salzsäure. Beim Verdünnen mit Wasser trübt sie sich und lässt eine braune zähe Flüss. fallen, derjenigen ganz gleich, welche die schon während der Einwirkung des Chlors ausgeschiedene untere Schicht ausmacht. Wird sie der Destillation unterworfen, so liefert sie eine alkoholhaltige Flüssigkeit, welche beim

Verdünnen mit Wasser eine ziemliche Menge der aus verschiedenen Zersetzungsprodukten des Alkohols gemengten Flüssigkeit fallen lässt, die man früher mit dem Namen schwerer Salzäther bezeichnete. Bei der Verdünnung mit Wasser entwickelt sich aus der Flüssigkeit sehr viel leichter Salzäther. Gegen das Ende der Destillation scheidet sich aus dem noch in der Retorte befindlichen Theile der Flüssigkeit eine braune harzartige Substanz ab, von der sogleich weiter die Rede sein wird.

Die ölartige, mit glänzenden Blättchen gemengte Schicht der gechlorten Flüssigkeit enthält ebenfalls ausser den eingemengten Blättchen mehrere Substanzen; die Hauptmasse derselben scheint schwerer Salzäther zu sein. Um die eingemengte feste krystallisirte Substanz zu erhalten, löst man die dickflüssige Masse, nach mehrmaligem Abwaschen mit Wasser, um den anhängenden Salmiak zu entfernen, in kaltem Alkohol auf, welcher die darin suspendirte Substanz ungelöst zurücklässt. Der Verf. nennt das erhaltene krystallinische Produkt Chloranil. Die Ausbeute ist in der Regel nur gering.

Wird die weingeistige Auflösung der öligen Schicht, aus welcher das Chloranil getrennt worden ist, destillirt, so erhält man ein Destillat, welches sehr viel leichten Salzäther enthält, aber beim Verdünnen mit Wasser sich nicht trübt. In der Retorte bleibt sehr viel einer braunen harzigen Masse zurück, die noch einen Antheil Chloranil enthält. Um diesen zu gewinnen, destillirt man nur so weit ab, bis der braune Rückstand dickflüssig zu werden anfängt. Nach dem Erkalten erscheint er mit vielen Blättchen von Chloranil durchwebt, die man durch Auflösen der Masse in kaltem Alkohol gewinnt, wobei sie ungelöst zurückbleiben. Die vom Chloranil so viel als möglich getrennte Flüssigkeit destillirt man dann von Neuem. Nachdem der Alkohol übergegangen ist, entwickelt sich aus dem harzigen Rückstande bei fortgesetzter Erwärmung ein flüchtiges krystallinisches Produkt, das sich bisweilen in langen Nadeln im Halse der Retorte anlegt. Ein gleiches Verhalten zeigt auch die harzige Masse, welche aus der über der ölartigen Schicht stehenden sauren Flüssigkeit bei der Destillation zurückbleibt. Beide scheinen durchaus identisch zu sein, und sie wurden gewöhnlich vereinigt, um daraus das flüchtige Produkt zu erhalten. Oft bildet letzteres keine Krystalle im Halse der Retorte, sondern es geht in Gestalt einer dicken Flüssigkeit, gemengt mit Nebenprodukten von der Zersetzung des Alkohols, in die Vorlage über. Bringt man dieses halbflüssige Destillat an die Luft, so effloresciren daraus weisse Nadeln, die den erwähnten im Halse der Retorte abgesetzten ganz gleich sind. Es ist nicht möglich gewesen, den Körper, welcher die erwähnten Krystalle bildet, in grösseren Mengen rein zu erhalten. Der Verf. nennt ihn gechlortes Chlorindopten.

Um die möglichst grösste Menge des gechlorten Chlorindopten zu erhalten, muss man die harzige Masse so weit erhitzen, dass eine beginnende Zersetzung derselben unvermeidlich ist. Die harzige Masse selbst konnte nicht rein erhalten werden.

Erwärmt man das gechlorte Chlorindopten im rohen Zustande, worin es noch mit harziger Substanz u. s. w. gemengt ist, in einer Retorte mit Kalilauge, so löst es sich auf und mit dem Wasser geht eine flüchtige feste Substanz in die Vorlage über, die in allen Eigenschaften dem Chlorindatmit überaus ähnlich ist. Die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit giebt beim Erkalten prismatische Krystalle mit rhombischer Basis, bisweilen von ziemlicher Grösse; bei rascher Abkühlung erstarrt sie zu einem Brei von Krystallnadeln, ganz wie unter gleichen Umständen das chlorindoptensaure Kali. Durch Umkrystallisiren in verdünnter Kalilauge, worin die Krystalle in der Kälte sehr schwer löslich sind, erhält man dieselben rein. Diese Krystalle sind das Kalisalz einer Säure, welche mit der Chlorindoptensäure die grösste Aehnlichkeit hat, aber einen weit höhern Chlorgehalt zeigt. Man erhält sie als weissen flockigen Niederschlag durch Zersetzung der Auflösung des Kalisalzes mit Salzsäure. Ihr Geruch ist dem der Chlorindoptensäure ähnlich, aber angenehmer; mit Wasser destillirt sie über und legt sich im Halse der Retorte oft in langen Nadeln an. Sie scheint schwerer flüchtig zu sein, als die Chlorindoptensäure, der sie im Uebrigen, selbst hinsichtlich ihrer Reactionen, vollkommen gleicht.

Beide fällen Chlorbaryum, Sublimat, salpetersaures Quecksilberoxydul, Bleizucker und Eisensalze weiss, Silbersalze citrongelb, Kupferoxydsalze dunkelviolett.

Dieser grossen Uebereinstimmung ungeachtet zeigt sich die Zusammensetzung der gechlorten Chlorindoptensäure von der der früher beschriebenen Chlorindoptensäure ganz verschieden. Das Silbersalz besteht nämlich aus:

C	20,12	20,08	12	= 917,22	20,02
Cl	46,64	46,98	10	= 2213,25	48,30
Ag O	34,12	33,34	1	= 1451,61	31,68
	100,88	100,40		4582,08	100,00

Der Unterschied zwischen den berechneten und den gefundenen Zahlen erscheint auf den ersten Anblick sehr gross; wenn man indessen die enorme Differenz zwischen den Atomgewichten des Wasserstoffes und des Chlors berücksichtigt, so überzeugt man sich leicht, dass schon eine kleine Einmengung von Chlorindoptensäure hinreichen würde, die Abweichung zwischen der Berechnung und den Versuchen zu erklären.

C h l o r a n i l. Dieser Körper bleibt zurück, wenn die durch die Einwirkung des Chlors auf die weingeistige Lösung des Chlorisatins oder Bi-

chlorisatins entstehende ölige Flüssigkeit in kaltem Alkohol gelöst wird. Um ihn zu reinigen, wird er zuerst, zur Abscheidung von vielleicht noch anhängendem Salmiak, mit Wasser gewaschen und darauf entweder in siedendem Alkohol gelöst, woraus er beim Erkalten krystallisirt, oder der Sublimation unterworfen. Letzteres ist vorzuziehen, da einmaliges Umkrystallisiren in Alkohol nicht hinreichend ist, um das Produkt vollkommen rein zu erhalten. Sublimirt man das aus Alkohol krystallisirte Chloranil, so hinterlässt es immer einen kleinen kohligen Rückstand, was bei dem durch Sublimation erhaltenen nicht der Fall ist.

Das Chloranil bildet blassgelbe Schüppchen von metallischem Perlmutterglanz. Langsam erhitzt, sublimirt es vollständig, ohne zu schmelzen und einen Rückstand zu hinterlassen. Werden dagegen grössere Mengen desselben schnell erhitzt, so schmilzt ein Theil der Substanz zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, geräth ins Kochen und erleidet dabei eine theilweise Zersetzung, so dass ein kohliger Rückstand bleibt. Die Farbe des Dampfes ist gelb. Bei langsamer Sublimation gewähren die sich daraus absetzenden schillernden Blättchen im Sonnenlichte einen sehr schönen Anblick. Sind die Wände des Gefässes, worin man die Sublimation vornimmt, sehr heiss, so setzt sich das Sublimat flüssig ab und erstarrt beim Erkalten zu einer schwefelgelben krystallinischen Masse. Um das durch Sublimation gereinigte Produkt von anhängenden Spuren empyreumatischer Substanzen zu trennen, wird es mit kaltem Alkohol gewaschen.

Das Chloranil ist unlöslich in Wasser und fast unlöslich in kaltem Alkohol. In siedendem Alkohol löst es sich mit blassgelber Farbe auf und krystallisirt daraus beim Erkalten in glänzenden irisirenden Blättchen, die denen des Jodbleies sehr ähnlich, aber von hellerer Farbe sind. Die Lösung ist ohne Reaction auf die Pflanzenfarben. Die Mutterlauge, woraus das Chloranil krystallisirt ist, enthält kaum Spuren davon aufgelöst. Sie färbt sich beim Stehen unter Zutritt der Luft allmählig röthlich-violett. Durch Salpetersäure wird das Chloranil selbst im Sieden nicht verändert, eben so wenig wirken Schwefelsäure und Salzsäure darauf ein. Von der Wirkung der Alkalien auf dasselbe wird später die Rede sein.

Das Chloranil besteht aus Kohlenstoff, Chlor und Sauerstoff. Bei dem Versuche, einen etwaigen Stickstoffgehalt zu bestimmen, wurde nur $\frac{1}{2}$ Cb. C. Gas erhalten.

	Sublim. Chloranil.	Aus Alk. kryst.			
C	29,82	30,63	6	= 458,61	= 29,70
Cl	57,74	57,60	4	= 885,30	= 57,34
O	12,44	11,77	2	= 200,00	= 12,96
	100,00	100,00			100,00

Das Chloranil löst sich in verdünnter Kalilauge beim Erwärmen sehr leicht mit purpurrother Farbe auf. Aus der Auflösung schiessen beim Erkalten bräunlich-purpurrothe, sehr glänzende Prismen an, welche das Kalisalz einer neuen Säure sind — Chloranilsäure.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung und der Sättigungscapacität der Chloranilsäure wandte man das Silbersalz an. Man erhält dasselbe beim Vermischen einer Auflösung des chloranilsauren Kali's mit salpetersaurem Silberoxyd als rothbraunen pulverigen Niederschlag, der in Wasser nur sehr wenig mit röthlicher Farbe löslich ist. Die Neutralität der Flüssigkeit änderte sich durch die Ausfällung des Silbersalzes durchaus nicht. Das Salz besteht aus:

C	17,40	6 =	458,61	17,30
Cl	16,64	2 =	442,65	16,68
O	11,24	3 =	300,00	11,30
Ag O	54,72	1 =	1451,61	54,72
	100,00			100,00

Der Vorgang bei der Bildung der Chloranilsäure besteht also darin, dass 1 Atom Chloranil = C_6 Cl_4 O_2 die Hälfte seines Chlorgehaltes an 1 At. Kali abgiebt, um damit Chlorkalium zu bilden, während der Sauerstoff des Kali's mit den übrigen Bestandtheilen des Chloranils zusammentritt.

Diese Zersetzung ist ganz entsprechend der Zerlegung des Chlorbenzoyls mit Kali in Benzoësäure und Chlorkalium, mit dem Unterschiede, dass hier auch das Radical, als dessen Oxyd wir die Chloranilsäure betrachten können, Chlor enthalten muss.

Chloranilsaures Kali. Dieses Salz scheidet sich beim Erkalten der Lösung des Chloranils in verdünnter Kalilauge so vollständig in Krystallen aus, dass die Mutterlauge nur blassröthlich oder bräunlich gefärbt bleibt. Sie enthält in diesem Falle nur Chlorkalium und freies Kali. Beim Vermischen derselben mit Salzsäure entsteht keine Fällung. Wendet man dagegen zur Auflösung des Chloranils eine sehr concentrirte Kalilauge an, so scheint ein Theil des Chloranils eine weitere Zersetzung zu erleiden. Die Auflösung erscheint dann braunroth, sie setzt nur wenig chloranilsaures Kali ab und die Mutterlauge bleibt nach Ausscheidung des Salzes dunkel gefärbt. Sie giebt jedoch mit Säuren keinen Niederschlag.

Das chloranilsaure Kali wird durch Umkrystallisiren in Wasser, worin es jedoch in bei weitem grösserer Menge gelöst bleibt als in der alkalischen Mutterlauge, gereinigt. Die zerriebenen Krystalle verlieren, bei 100° getrocknet, kein Wasser.

C	24,03	24,09	6	= 458,61	24,07
Cl			2	= 442,65	23,25
H	0,80	0,98	2	= 12,48	0,66
O			4	= 400,00	21,03
KaO	30,77		1	= 589,92	30,99
					100,00

Das Salz enthält demnach bei 100° noch 1 Atom Krystallwasser, und seine Formel ist $C_6\ Cl_2\ O_3 + \dot{K} + H_2\ O$.

Auf einem Platinbleche erhitzt, brennt das chloranilsaure Kali mit einer kleinen Detonation unter Ausstossung purpurfarbener Dämpfe ab. In Wasser und Alkohol ist das Salz mit purpurrother, ins Violette geneigter Farbe löslich.

Die wässrige Lösung des chloranilsauren Kali's giebt mit verschiedenen Metallsalzen Niederschläge. Durch Vermischen derselben mit Chlorbaryum erhält man einen rehbraunen schuppig-krystallinischen, seidenartig glänzenden Niederschlag von chloranilsaurem Baryt. Dieser ist in siedendem Wasser fast ganz unlöslich, beim Erhitzen nimmt das krystallinische Ansehen desselben zu. Essigsaures Bleioxyd giebt einen braunen, schwefels. Kupferoxyd einen grünlich-braunen Niederschlag. Quecksilberchlorid bewirkt keine Veränderung, salpeters. Quecksilberoxydul aber giebt einen gelbbraunen Niederschlag. Salpeters Eisenoxyd giebt eine schwärzliche Trübung; Eisenoxydul-Nickeloxyd und Kobaltoxydsalze bewirken keine Fällung. Das Silbersalz wurde schon früher erwähnt.

Chloranilsäurehydrat. Essigsäure bewirkt in der Auflösung des chloranilsauren Kali's keine Veränderung, selbst in der Siedehitze findet keine Einwirkung statt. Versetzt man dagegen die wässrige Auflösung des Kalisalzes in der Kälte mit Salzsäure oder Schwefelsäure, so wird die Flüss. sogleich röthlich-gelb, und es scheiden sich nach einigen Augenblicken röthlich-weisse, glimmerartig glänzende Schüppchen aus, welche nach dem Abfiltriren, in Masse gesehen, mennigroth erscheinen. Betrachtet man die abfiltrirten Schüppchen, welche wasserhaltige Chloranilsäure sind, unter der Loupe, so sieht man röthliche Körner zwischen den helleren Schüppchen eingemengt, welche vielleicht durch einen andern Wassergehalt sich von den hellen Blättchen unterscheiden. Setzt man zu der Lösung des chloranilsauren Kali's mehr Salzsäure oder Schwefelsäure, als zur Ausfällung der Säure erforderlich ist, und erwärmt die Flüssigkeit, so scheidet sich beim Erkalten die Chloranilsäure, je nach der Schnelligkeit der Abkühlung, entweder in mennigrothen krystallinischen Körnern oder in schmalen gelbrothen Blättchen von starkem halbmetallischen Glanze ab. Die auf diese Weise erhaltene krystallisirte Chloranilsäure löst sich in reinem Wasser mit sehr schöner

violettrother Farbe auf. Durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure, besonders schnell unter Mitwirkung der Wärme, wird die Auflösung sogleich wieder entfärbt und die Chloranilsäure ausgeschieden. Salpetersäure entfärbt die Lösung unter starkem Aufbrausen und Entwicklung eines farblosen Gases, wobei die Chloranilsäure zerstört wird. In einem Röhrchen erhitzt, sublimirt die Chloranilsäure zum Theil unverändert, der grösste Theil aber bräunt sich und wird zersetzt. Die bei 125° getrocknete Chloranilsäure besteht aus:

C	35,08	6	458,61	34,90
Cl	33,48	2	442,65	33,69
H	1,05	2	12,48	0,95
O	30,39	4	400,00	30,46
	100,00		1313,74	100,00

Die krystallisirte Säure enthält ausserdem noch 1 Atom Wasser (ber. 7,8 p. c.), welches bei 115° entweicht, und ist demnach $C_6\ Cl_2\ O_3 + 2\ H_2\ O$.

Das Chloranil löst sich in einer Auflösung von Einfach-Schwefelkalium (durch Reduction von schwefelsaurem Kali mit Wasserstoffgas erhalten) beim Erwärmen leicht zu einer gelben Flüssigkeit auf, die aber beim Zutritt der Luft sehr schnell sich röthet, dann braun und zuletzt schwarz und undurchsichtig wird, unter Absatz eines schwarzen körnigen Pulvers, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist und an der Luft unter Entwickelung von schwefliger Säure und mit Hinterlassung eines weissen Rückstandes verbrennt, also eine Kaliverbindung zu sein scheint. Bei einem Versuche zeigte der nach dem Eintrocknen der oxydirten Flüssigkeit gebliebene schwarze Rückstand, beim Uebergiessen mit Wasser, metallisch glänzende Blättchen.

Versetzt man die gelbe Lösung des Chloranils in Schwefelkalium sogleich und bei möglichst abgehaltener Luft mit Salzsäure, so scheidet sich ein gelbweisser, nach dem Trocknen schwefelgelber Niederschlag aus, den man für die gesuchte Verbindung hielt. Er löste sich in Alkohol und Aether, so wie in Kalilauge; in letzterer mit rothbrauner Farbe, auf. In einem Röhrchen erhitzt, gab er ein farbloses Sublimat in Nadeln und schmalen Blättchen, während der grösste Theil schmolz und sich mit Entwickelung von schwefliger Säure zersetzte.

Da das Einfach-Schwefelkalium immer kleine Mengen einer höhern Schwefelungsstufe enthält und deshalb bei der Zersetzung desselben mit Säuren etwas Schwefel frei wird, so musste das erhaltene Präparat etwas freien Schwefel enthalten. Um es davon zu befreien, wurde es mit Schwefelkohlenstoff digerirt, worin sich indessen ein grosser Theil desselben auflöste.

Eine ähnliche Reaction, wie das Einfach-Schwefelkalium, giebt auch das Fünffach-Schwefelkalium. Chloranil löst sich in einer Lösung von ge-

wöhnlicher Schwefelleber mit gelber Farbe auf, und diese Lösung durchläuft an der Luft, während sie zugleich Schwefel absetzt, alle Nüancen von Roth, vom hellen Gelbroth bis zum tiefsten Purpurroth, worauf sie unter Absatz eines unauflöslichen Körpers schwarz und undurchsichtig wird. Die Röthung ist in diesem Falle weit schöner, als bei Anwendung von Einfach-Schwefelkalium. (Schluss folgt.)

Krystallisirbare Substanz aus *Lactuca sativa*, von PAGENSTECHER.

Die gedörrten Blätter der *Lactuca sativa* und deren Stengel, in der Periode genommen, in welcher die Pflanze anfängt Samen zu bilden oder doch zu verblühen, liefern, mit 90 procentigem Weingeist im Verdrängungsapparate behandelt, eine braune, salzig und bitter schmeckende Tinctur, welche, nach Wiedergewinnung des Weingeistes durch Destillation, durch gelindes Abdampfen im Wasserbade ein braunes Extract hinterliess, worin sich durch langes Stehen eine beträchtliche Menge Krystalle von salpetersaurem Kali bildeten, während das Extract von gleichzeitig darin vorhandenen zerfliesslichen pflanzensauren Salzen, zugleich sehr dünnflüssig wurde. Wurde es jetzt, durch ein Seihtuch von den Krystallen getrennt, wiederum auf dem Wasserbade abgedampft und hierauf mit 95 procentigem Alkohol kalt digerirt, so entstand eine nur theilweise Auflösung. Ueber dem Unaufgelösten, einem schwarzbraunen dickflüssigen Magma, befand sich eine hellbraungelbe Tinctur, welche über Thierkohle stehen gelassen sich beinahe völlig entfärbte. Die entfärbte Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen, lieferte nun eine schmutzig hellgelbe krystallinische Masse von einer wachsartigen Consistenz und von starkem, aber nicht unangenehm bittern Geschmacke. Durch sorgfältiges Waschen mit kaltem Alkohol konnte sie, obwohl unter grossem Verlust der Materie, fast ganz weiss erhalten werden; sie zeigte in diesem Zustande folgendes Verhalten: sie ist neutral und geht daher weder mit Säuren noch mit Basen salzartige Verbindungen ein. In Wasser und Weingeist ist sie fast in jedem Verhältniss auflöslich, dagegen unauflöslich in Aether und ätherischen Oelen. Concentrirte Schwefelsäure schwärzt und zersetzt sie unter Erwärmung, zugleich giebt sich die Bildung von schwefliger Säure zu erkennen. Salpetersäure greift sie unter Erzeugung rother Dämpfe lebhaft an; es wird dabei Oxalsäure gebildet. Die Materie besitzt überdies, wie angegeben, einen bittern Geschmack, eine wachsartige Consistenz, und ihre geistige Auflösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, lässt sie krystallinisch zurück. (*B. R. XXXIII. p.* 17 — 19.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu beziehen.

Anzeige.

Pharmaceuten, welche ihrer Studien und event. Prüfungen wegen sich nach Berlin begeben wollen, finden in dem dortigen pharmaceutischen Institute jederzeit, insbesondere aber Ostern und Michaelis im Jahre, freundliche Aufnahme, und werden ihnen die überaus billigen Bedingungen auf postfreie Briefe gern mitgetheilt.

Professor Dr. Lindes.

Das pharmaceutische Institut in Bonn
wird der Theilnahme des Publikums empfohlen zum Sommersemester 1841.

Dr. Clamor Marquart.

Hoffmann & Eberhardt
in
Berlin
Jägerstrasse No. 42, Ecke der Oberwallstrasse
empfehlen hierdurch ihr vollständig assortirtes
Magazin
pharmaceutischer, chemischer und physikalischer Geräthschaften und Apparate; meteorologischer, mineralogischer, geognostischer, mathematischer, optischer und medicinisch-chirurgischer Instrumente.

Sie übernehmen die vollständige Einrichtung und Erneuerung von **Apotheken, pharmaceutischen u. chemischen Laboratorien und physikalischen Cabinetten** für Gymnasien, Real- und Gewerbschulen und ähnliche Institute. Eine specielle Nachweisung der vorstehend angegebenen Geräthschaften, Apparate und Instrumente enthält ihr aus 84 Octavseiten bestehendes Preisverzeichniss, welches sie unentgeldlich verabreichen. Ausser den angegebenen Artikeln nehmen sie auch Aufträge auf alle andere hiesige Fabrikate und Handelsartikel gegen eine geringe Provision; sämmtliche Fabrikate der hiesigen Königl. Porcellan- und Gesundheits-Geschirr-Manufactur aber, zu den Fabrikpreisen, zur Besorgung an.

Sämmtliche Gegenstände lassen sie nur in ihrer grössten Vollkommenheit anfertigen.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



10. April 1841. №. 15.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

O. L. Erdmann über die Zersetzungsprodukte des Chlorisatins und Bichlorisatins.

(Schluss.)

Chloranilammon. Wird die freie Chloranilsäure in erwärmtem Ammoniak aufgelöst, so krystallisirt beim Erkalten der Lösung ein Ammoniaksalz, welches im Aeussern, so wie in seinem übrigen Verhalten dem Kalisalze sehr ähnlich, nur von etwas dunklerer Farbe als jenes ist. Es löst sich in Wasser mit purpurrother Farbe auf. Versetzt man die Lösung mit Salzsäure, so wird sie sogleich röthlich-gelb, und es scheidet sich krystallisirte Chloranilsäure daraus ab. Dieses Salz ist ohne Zweifel neutrales chloranilsaures Ammoniak, nach der Formel $C_6 Cl_2 O_3 + N_2 H_8 O$ zusammengesetzt.

Ganz von diesem Ammoniaksalze verschieden ist das Produkt, welches durch directe Einwirkung des Ammoniaks auf Chloranil erhalten wird.

Erwärmt man Chloranil mit wässrigem Ammoniak, so löst sich dasselbe langsam, ohne Gasentwickelung, zu einer tief blutrothen Flüssigkeit auf, aus welcher beim Erkalten oder nach vorsichtigem Abdampfen kleine flache Nadeln von kastanienbrauner Farbe und ziemlich starkem Glanze anschiessen. War die Auflösung sehr concentrirt, so erstarrt sie beim Erkalten ganz zu einem verworrenen Gewebe dieser Krystalle, von dem sich die Mutterlauge durch Fliesspapier sehr leicht entfernen lässt. Diese Krystalle sind das Chloranilammon.

C	33,07	33,05	6 =	458,61	32,40
Cl		31,62	2 =	442,65	31,26
H	2,80	2,78	6 =	37,44	2,64
N	11,86		2 =	177,04	12,50
O			3 =	300,00	21,20
				1415,74	100,00

Hiernach enthält das Chloranilammon die Elemente von 1 At. wasserfreier Chloranilsäure und 1 At. wasserfreiem Ammoniak $C_6\ Cl_2\ O_3 + N_2\ H_6$. Der Wassergehalt des krystallisirten Chloranilammons beträgt zwischen 4 At. (24,1 p. c.) und 5 At. (28 p. c.); da die Verbindung vor dem Trocknen nicht von der hygroskopischen Feuchtigkeit befreit worden war und ihr vielleicht noch Spuren der Mutterlauge anhingen, so verdient die Annahme von 4 At. Wasser unstreitig den Vorzug.

Das Chloranilammon löst sich in Wasser, reichlicher in der Wärme als in der Kälte, mit purpurrother Farbe auf. In einer kalten verdünnten Lösung wird durch Säuren weder ein Niederschlag, noch eine merkliche Veränderung der Farbe hervorgebracht.

Kali zersetzt die Verbindung langsam und bildet chloranilsaures Kali, das sich allmählig in Krystallen ausscheidet. In sehr niedriger Temperatur bemerkt man beim Zusammenbringen der Lösung mit Kali keinen Ammoniakgeruch, und die Flüssigkeit verändert ihr Ansehen nicht; allein nach einigen Stunden zeigen die entstandenen Krystalle von chloranilsaurem Kali die erfolgte Zersetzung an.

Die Lösung des Chloranilammons giebt mit mehreren Metallsalzen Niederschläge, welche zum Theil denen, die das chloranilsaure Kali giebt, ähnlich, aber von denselben doch wesentlich verschieden sind.

Auf einem Platinbleche erhitzt, stösst das Chloranilammon einen purpurrothen Rauch aus und hinterlässt eine sehr schwer verbrennliche Kohle. In einem Röhrchen erhitzt, giebt es anfangs eine Spur eines violetten Sublimats, dann einen weissen Beschlag, das meiste bräunt sich und verkohlt.

Chloranilam. Verdünnte Auflösungen des Chloranilammons erleiden durch Zusatz von Säuren, wenn dieselben nicht, wie die Salpetersäure, zerstörend wirken, keine sichtbare Veränderung. Salpetersäure färbt die Lösung gelbroth, scheidet aber nichts daraus ab. Essigsäure ist auf eine kalt gesättigte Lösung ohne alle Wirkung. Vermischt man aber eine gesättigte Lösung von Chloranilammon mit Salzsäure oder Schwefelsäure, so nimmt sie eine mehr ins Violette gehende Farbe an, was man besonders beim unmittelbaren Uebersättigen einer Auflösung von Chloranil in Ammoniak bemerkt, und nach dem Erkalten findet man in der Lösung tiefschwarze Nadeln von ausgezeichnetem Demantglanze angeschossen, die oft eine Länge von mehrern

Zollen erreichen. Diese sind das Chloranilam. Zwischen den Krystallen findet man gewöhnlich eine kleine Menge eines bräunlichen Pulvers eingemengt, das besonders dann sich einzufinden scheint, wenn sich die Mischung der Chloranilammonlösung mit Salzsäure stark erhitzt hatte und dabei dem Zutritte der Luft ausgesetzt war. Um die Krystalle zu reinigen, braucht man sie nur nach dem Anspressen in möglichst wenig siedendem Wasser aufzulösen, woraus die Substanz beim Erkalten in glänzenden Prismen anschiesst, die jedoch nicht leicht wieder die Länge und Schönheit der ursprünglich in der sauren Mutterlauge gebildeten Krystalle erhalten. Das Chloranilam ist schwerer löslich in Wasser als das Chloranilammon. Man kann deshalb aus der Mutterlauge, aus welcher sich das Chloranilammon abgesetzt hat, durch Zusatz von Salzsäure noch beträchtliche Mengen von Chloranilam gewinnen. Dagegen lässt sich aus der sauren Mutterlauge das noch zurückgebliebene Chloranilam durch Abdampfen nicht gewinnen. Das Chloranilam wird durch fortgesetztes Erhitzen mit Säuren zersetzt, und hat dabei die Luft Zutritt, so überzieht sich die Flüssigkeit mit einer schillernden Haut, und es setzt sich ein bräunliches Pulver ab, dem gleich, welches sich zwischen den Krystallen fand. Aus diesem Grunde muss man bei der Darstellung des Chloranilams möglichst alle Erhitzung vermeiden. Stellt man das Chloranilam in grösserer Menge unmittelbar aus der ammoniakalischen Lösung des Chloranils dar, so muss diese während der Uebersättigung mit Salzsäure beständig durch Eintauchen des Gefässes in Wasser kalt gehalten und ihr nach jedesmaligem Zusatze von Säure Zeit zum Erkalten gelassen werden. Das Chloranilam scheidet sich dann sofort in kleinen haarförmigen Krystallen aus, die kaum mit Spuren des braunen Pulvers verunreinigt sind. Nach der Entfernung der sauren Mutterlauge durch Auspressen kann man sie in heissem Wasser lösen und die Lösung kochen, ohne dass eine Zersetzung eintritt. Aus der sauren Mutterlauge kann man durch Verdunstung im luftleeren Raume noch eine kleine Menge von Chloranilam erhalten, indessen ist die Ausbeute zu gering, um der Mühe zu lohnen. Auch durch Schütteln mit Aether, worin das Chloranilam löslich ist, lässt sich ihr der noch aufgelöste Antheil entziehen. Die Mutterlauge scheint, ausser etwas Chloranilam, Salmiak und überschüssiger Säure, so wie einer kleinen Menge durch Zersetzung von Chloranilam entstandener Chloranilsäure, keinen andern Körper zu enthalten.

Zerrieben erscheint das Chloranilam als ein dunkel-violettes Pulver, das beim Erhitzen bis 100° unter Verlust von Wasser heller wird. In einem Röhrchen über der Spirituslampe erhitzt, sublimirt ein kleiner Theil des Chloranilams scheinbar unverändert, bei stärkerem Erhitzen entwickelt sich daraus ein gelber und brauner, sauer reagirender Dampf, und es bleibt end-

lich eine kohlige Masse zurück. In Wasser und Alkohol löst sich das Chloranilam mit violettrother Farbe auf, und zwar reichlicher in der Wärme als in der Kälte.

Beim Trocknen geben die Krystalle Wasser, und es ist sehr schwer, ihnen die letzten Antheile desselben vollständig zu entziehen; die vollständige Austrocknung erfolgt erst bei einer Temperatur, wobei das Chloranilam zu subliminiren beginnt. Bis 150° entweichen 19 p. c. Die trockne Verbindung besteht aus:

C	35,61	34,74	34,90	12 =	917,22	35,04
Cl	33,24			4 =	885,30	33,83
H	1,80	1,84	1,61	6 =	37,44	1,43
N	7,21	7,60		2 =	177,04	6,76
O	22,14			6 =	600,00	22,94
	100,00				2617,00	100,00

Nach der obigen Formel enthält das Chloranilam die Elemente von 2 At. wasserfreier Chloranilsäure und 1 At. wasserfreiem Ammoniak. Es sind also dem Chloranilammon durch die Einwirkung der Säure die Elemente von 1 At. Ammoniak entzogen worden. Die beiden Verbindungen verhalten sich zu einander wie ein neutrales zu einem sauren Ammoniaksalze. Der Wassergehalt entspricht am nächsten 5 Atomen, wonach er 17,6 p. c. betragen müsste.

Die wässrige Auflösung des Chloranilams giebt mit mehreren Metallsalzen Niederschläge, welche denen des chloranilsauren Kali's ähnlich sind, sich aber in mehrfacher Beziehung verschieden von diesen zeigen. Dagegen stimmen sie in allen Eigenschaften genau mit denen überein, welche das Chloranilammon unter gleichen Umständen giebt.

Mit schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht anfangs keine Veränderung, später bildet sich eine grünlich-braune Fällung, mit essigsaurem Kupferoxyd entsteht diese sogleich. Salpetersaures Eisenoxyd und salpetersaures Nickeloxyd geben schwärzliche Trübungen. Quecksilberchlorid giebt keinen Niederschlag; salpetersaures Quecksilberoxydul aber bewirkt einen dunkelbraunen Niederschlag, dessen Farbe ganz verschieden von der ist, welche der durch chloranilsaures Kali mit demselben Reagens bewirkte Niederschlag besitzt. Essigsaures Bleioxyd giebt eine rothbraune Fällung. Chlorbaryum giebt einen hellbraunen, durchaus nicht krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit mit purpurrother Farbe auflöst und sich nach dem Erkalten wieder in braunen, nicht krystallinischen Flocken ausscheidet, wobei jedoch die Flüssigkeit röthlich gefärbt bleibt.

Mit salpetersaurem Silberoxyd geben die Lösungen des Chlor-

anilammons, so wie des Chloranilams, rothbraune, im höchsten Grade voluminöse Niederschläge, die sich im Ansehen, sowohl im feuchten als trocknen Zustande, sehr vom chloranilsauren Silberoxyde unterscheiden. In der Wärme lösen sich diese Niederschläge vollständig in Wasser auf. Die Flüssigkeiten, aus welchen sie sich abgesetzt haben, bleiben auch bei Ueberschuss von salpetersaurem Silber tief violett gefärbt, was bei der Fällung des chloranils. Silberoxyds aus chloranilsaurem Kali nicht der Fall ist. Beim Abdampfen setzen sie von Neuem rothbraune, bisweilen krystallinische Flocken ab. Die Niederschläge sind löslich in Ammoniak, so wie in Essigsäure. Durch Salpetersäure werden sie beim Kochen völlig zersetzt und Chlorsilber daraus abgeschieden.

Die Niederschläge sind nicht von constanter Zusammensetzung; man erhielt 36,7 — 47,04 p. c. Silberoxyd, 17,9 — 21,1 p. c. Chlor.

Versetzt man eine kalte Lösung von Chloranilam mit Kali, so entwickelt sich zwar nur ein sehr schwacher Ammoniakgeruch, und bei 0° ist dieser gar nicht wahrnehmbar, aber nach längerem Stehen bilden sich in der Flüssigkeit Krystalle von chloranilsaurem Kali. Chloranilammon und Chloranilam werden also durch die Einwirkung der fixen Alkalien schon in der Kälte in Chloranilsäure und Ammoniak zerlegt. Dieser Umstand könnte als ein Beweis betrachtet werden, dass Chloranilammon und Chloranilam wirklich fertig gebildetes Ammoniak enthalten, indessen widerspricht dieser Annahme die Schwierigkeit, mit welcher die Zersetzung beider Verbindungen durch Säuren erfolgt.

Salzsäure und Schwefelsäure, in der Kälte mit einer Auflösung von Chloranilam zusammengebracht, bringen keine sichtbare Veränderung hervor. Selbst bei gelindem Erwärmen und nach langem Stehen behält die Flüssigkeit ihre violette Farbe und Durchsichtigkeit. Erhitzt man dagegen die stark angesäuerte Flüssigkeit in einem Gefässe, das den Zutritt der Luft möglichst ausschliesst, z. B. in einem enghalsigen Kolben oder selbst in einem Probirglase, bis zum Sieden, so verliert sie allmählig ihre schöne Farbe und nimmt nach und nach eine helle gelbrothe Farbe an, worauf sich, je nach der Concentration der Auflösung, entweder schon während des Siedens oder erst nach dem Erkalten, glänzende Krystallschuppen aus derselben ausscheiden, die allen ihren Eigenschaften zufolge Chloranilsäure sind.

Die Zerlegung des Chloranilams durch Säuren erfolgt um so leichter, je stärker die Säure ist. Essigsäure scheint die Zersetzung gar nicht zu bewirken, selbst nach halbstündigem Sieden mit einem starken Zusatze von concentrirter Essigsäure veränderte sich die Lösung des Chloranilams nicht. Beim Sieden einer concentrirten Auflösung mit $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{4}$ Schwefelsäure oder Salzsäure tritt in kurzer Zeit eine Veränderung der Farbe ein, die Flüss.

wird gelbroth und die Schüppchen der Säure zeigen sich, sobald das Sieden etwa 10 Minuten gedauert hat. Hat die Luft zu der Flüssigkeit Zutritt, nimmt man den Versuch z. B. in einer offenen Schale vor, so misslingt er gänzlich, die Flüssigkeit verliert ihre rothe Farbe und trübt sich, ohne die glänzenden Blättchen der Chloranilsäure abzusetzen. Nach dem Erkalten findet man die Flüssigkeit mit einer schillernden Haut überzogen und am Boden eine kleine Menge eines braunen Pulvers abgesetzt, das gewöhnlich nur einzelne Blättchen von Chloranilsäure eingemengt enthält. Beim Abdampfen wird die Flüssigkeit braun und trübe, ohne Säure abzusetzen. Die bei Abschluss der Luft gekochte Flüssigkeit dagegen erscheint nach dem Absetzen der Chloranilsäure kaum gefärbt und scheint durchaus nichts als das Ammoniaksalz der zur Zersetzung angewandten Säure zu enthalten.

Ganz dieselben Erscheinungen wie das Chloranilam liefert auch das Chloranilammon beim Sieden mit Säuren. *(Journ. für prakt. Chem. XXII. p.* 257 — 299.)

Untersuchungen über die ätherischen Oele. Erste Abtheilung: *Ol. Cumini Cymini* (Römisch Kümmelöl), von Gerhardt und Cahours.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass viele ätherische Oele aus einem sauerstoffhaltigen, oft krystallisirbaren, nicht selten leicht in eine Säure übergehenden (oder schon an sich als solche fungirenden?) Oele und einem indifferenten Kohlenwasserstoffe (meist von der Form $C_5\ H_8$) bestehen. Drei solcher Oele haben die Verf. näher untersucht; das römische Kümmelöl, das Chamillenöl und das Baldrianöl. Letzteres zerfällt durch Behandlung mit schmelzendem Aetzkali (welches ein weit schärferes Mittel zu Trennung beider Oele ist, als wiederholte Destillation) in Baldriansäure und ein Oel $C_5\ H_8$, welches an der Luft in Kampher übergeht; das Chamillenöl giebt ebenfalls Baldriansäure, aber einen ganz andern Kohlenwasserstoff; das Kümmelöl endlich giebt ganz neue Produkte. Die Behandlung mit Aetzkali trennt nun zwar das indifferente Oel vollkommen von dem negativen, aber sie liefert letzteres nicht selbst, sondern nur die durch Einwirkung des Kali's daraus entstandene Säure. Will man das negative Oel selbst haben, ohne zugleich auf Reinheit des indifferenten Oels Anspruch zu machen, so führt wiederholte Destillation, bei der geringeren Flüchtigkeit dieser negativen Oele, bestimmt zum Ziele. Das rückständige negative Oel hält nur etwas Harz zurück, von dem man es leicht reinigen kann; aber das Destillat ist stets ein Gemenge.

Römisch Kümmelöl, von dem Samen des *Cuminum cyminum* durch blosse Destillation mit Wasser in reichlicher Menge erhalten, riecht sehr unangenehm, schmeckt äusserst scharf und kratzend, ist gewöhnlich gelblich gefärbt und wird an der Luft durch Verharzung dunkler, indem sich zugleich etwas freie Säure bildet. Der Kochpunkt des Oels ist sehr unbeständig, er steigt von 170° bis 230°. Die bei verschiedenen Temperaturen übergegangenen, durch Chlorcalcium getrockneten Portionen zeigen auch eine verschiedene Zusammensetzung:

	bei 175°	190°	200°	210°	225°
C	88,27	87,77	86,98	86,72	85,88
H	10,85	10,87	10,76	10,22	10,46
O	0,88	1,36	2,26	3,06	3,66
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Schmilzt man etwas Aetzkali in einer Retorte, durch deren Tubulatur eine fein ausgezogene Glasröhre reicht, und lässt durch letztere das Kümmelöl tropfenweise auf das schmelzende Aetzkali fallen, so wird jeder Tropfen fest und zugleich geht ein farbloses, flüchtiges, nach Citronen riechendes Oel in die Vorlage über. Unterwirft man die einzelnen oben analysirten Portionen diesem Versuche, so geben die bei hohen Temperaturen übergegangenen Antheile gar kein flüchtiges Oel, sondern werden ganz fest. — Die Verf. nennen das bei 200° zurückbleibende Oel Cuminol, das durch Kali abgeschiedene flüchtige Oel Cymin. — Das Kümmelöl existirt übrigens völlig fertig in dem Samen, denn es kann aus dem käuflichen Samen unmittelbar durch heissen absoluten Alkohol extrahirt werden.

Cuminol. Wenn man das Kümmelöl mit gehöriger Vorsicht in einem sorgfältig auf 200° erhaltenen Oelbade destillirt, so ist das rückständige Oel reines Cuminol, welches man noch einmal rasch in einem Strome von Kohlensäuregas umdestillirt und in einem Glase mit eingeriebenem Stöpsel auffängt. Das über Chlorcalcium getrocknete Oel besteht aus:

C	80,72	81,02	80,94	20 =	1500,0*	81,08
H	8,55	8,40	8,41	24 =	150,0	8,11
O	10,73	10,58	10,65	2 =	200,0	10,81
	100,00	100,00	100,00		1850,0	100,00

Das spec. Gew. des Dampfes wurde = 5,24 gefunden; bei Annahme vierfacher Condensation fordert die Rechnung 5,094.

Das Cuminol ist farblos oder schwach gelblich, von starkem Kümmelgeruch und brennend scharfem Geschmack; es befleckt Papier wie alle äth.

* Die Verf. bedienen sich bereits des durch Dumas bestimmten Atomgewichts der Kohle. D. Red.

Oele und kocht bei 220°. Bei Luftausschluss und schneller Destillation geht es unverändert über, sonst aber färbt es sich, wird harzig und sauer. Schon bei gewöhnlicher Temperatur zieht es an der Luft Sauerstoff an und wird besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit leicht sauer. Bedeutend schneller wird dieser Uebergang in Cuminsäure durch Basen, und dann unter Wasserstoffentwicklung, befördert; vorzüglich kochende Kalilösung oder schmelzendes Aetzkali.

Durch Destillation mit saurem chroms. Kali und Schwefelsäure liefert das Cuminol ebenfalls Cuminsäure. Eben so durch feuchtes Chlor. Trocknes Chlorgas und Brom bilden dagegen Verbindungen, in denen ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor oder Brom ersetzt ist (Chlorcuminol und Bromcuminol), und die durch Wasser ebenfalls in Cuminsäure übergehen. Unter gewissen Umständen bildet sich bei Einwirkung des Aetzkaliums auf Cuminol auch eine Verbindung, die die Verf. Potassio-Cuminol nennen und für ein Cuminol ansehen, in dem ein Theil des Wasserstoffs durch Kalium ersetzt ist. — Vorsichtiger tropfenweiser Zusatz von rauchender Salpetersäure bewirkt ebenfalls nur Verwandlung in Cuminsäure; beim Kochen dagegen entsteht selbst mit verdünnterer Säure viel Harz und eine wahrscheinlich der Nitrobenzinsäure analoge stickstoffhaltige Säure. — Concentr. Schwefelsäure färbt das Cuminol dunkelroth; Wasser fällt dann eine zähe Masse aus. Eine der Bittermandelölschwefelsäure Mitscherlichs analoge Säure konnte nicht erhalten werden; das Cuminol löste sich in Nordhäuser Schwefelsäure vollständig auf, aber Wasser schied nur eine schwarzbraune theerartige Masse aus. — Dampft man ein Gemenge von Salzsäure und Cuminol ab, so erhält man als Rückstand ein Gemenge von Harz und Cuminsäure. — Bleibt trocknes Ammoniakgas längere Zeit mit Cuminol in Berührung, so bildet sich ein weisser, von den Verf. noch nicht näher untersuchter, vielleicht dem Benzhydramid analoger Körper. — Unter Einwirkung des Cyankaliums entsteht aus dem Cuminol ein dem Benzoin analoges Produkt, welches die Verf. ebenfalls später noch genauer untersuchen wollen.

Chlorcuminol. Lässt man im zerstreuten Sonnenlichte trocknes Chlorgas durch trocknes Cuminol streichen, so wird das Gas unter Salzsäureentwicklung absorbirt; die Flüssigkeit wird heiss und roth, entfärbt sich aber allmählig wieder. Nach einigen Stunden hört die Gasabsorption auf. Verjagt man dann durch Kohlensäure den Chlor- und Salzsäureüberschuss, so hat man eine gelbliche, schwere, stark, aber anders wie Cuminol riechende Flüssigkeit, welche sogleich gut verschlossen werden muss, da sie sich an der Luft, besonders der feuchten, äusserst schnell zersetzt, indem sie sich röthlich färbt, trübe wird und salzsaure Dämpfe entwickelt; selbst in verschlossenen Gefässen kann man sie nicht 24 Stunden unverändert auf-

bewahren. Durch die Destillation zerfällt sie in Kohle, Salzsäure und ein eigenthümliches Oel. Die Analysen gaben folgende Resultate:

C	64,30	64,98	20 =	1500,0	65,79
H	6,66	6,42	22 =	137,5	6,03
Cl	22,18		2 =	442,6	19,41
O			2 =	200,0	8,77
				2280,1	100,00

Kocht man das Chlorcuminol kurze Zeit mit Kalilauge, so löst es sich ganz auf, und Mineralsäuren schlagen dann reine Cuminsäure nieder, während Silbersalze Salzsäure nachweisen. Schon Wasser bewirkt diese Zersetzung, aber langsamer. Lässt man einen Tropfen Chlorcuminol an feuchter Luft liegen, so geht er mit der Zeit in Cuminsäurekrystalle über. Indessen lässt sich durch Behandlung des Chlorcuminols mit absolutem Alkohol kein Cuminsäureäther darstellen. Chlorcuminol wird durch Ammoniakgas sehr dick. Lässt man das Ammoniakgas durch eine alkoholische Lösung von Chlorcuminol streichen, so wird es absorbirt und viel Salmiak abgeschieden; filtrirt man, so läuft eine bräunliche Flüssigkeit durch, die beim Stehen noch mehr Salmiak, aber nichts anderes absetzt. Wasser scheidet ein chlorhaltiges Oel ab, welches sich durch Destillation und durch Kali ganz wie Chlorcuminol zersetzt. Ein Cuminamid entsteht also auf diese Weise nicht. Conc. Schwefelsäure löst das Chlorcuminol mit carmoisinrother Farbe unter Salzsäureentwicklung auf; an der Luft scheidet die Lösung bald Cuminsäurekrystalle ab. — Nimmt man bei Darstellung des Chlorcuminols kein ganz trocknes Cuminol, so erzeugt sich viel Cuminsäure, die sich bei Destillation des Produkts im Retortenhalse absetzt.

Im directen Sonnenlichte bleibt die Einwirkung des Chlors auf Cuminol nicht beim Chlorcuminol stehen; die Verf. werden auf die dann sich bildenden Produkte später zurückkommen.

Bromcuminol bildet sich bei Einwirkung trocknen Broms auf trocknes Cuminol (bei Anwesenheit von Feuchtigkeit entsteht ebenfalls Cuminsäure). Es ist ein schwerer öliger Körper, der sich in Bezug auf seine Zersetzungen ganz wie Chlorcuminol verhält, daher sicher $= C_{20} H_{22} Br_2 O_2$ ist.

Potassio-Cuminol. Wirft man in trocknes Cuminol ein völlig trocknes Stückchen Aetzkali, so dass es ganz von der Flüssigkeit bedeckt wird, und erwärmt gelinde, so bilden sich um das Kalistückchen herum gelatinöse wachsende Excrescenzen, ohne dass sich ein Gas entwickelt. Sondert man diese ab, presst sie zwischen Fliesspapier und löst sie in Wasser auf, so scheidet sich Cuminol ab, während Kali, z. Th. mit Cuminsäure verbunden, in Auflösung geht. Es lässt sich dies nur durch intermediäre Bildung eines Körpers $C_{20} H_{22} K O_2$ erklären, der sich an der Luft zu

cuminsaurem Kali oxydirt. — Kalium wirkt in der Kälte kaum auf Cuminol, beim Erwärmen tritt aber eine lebhafte Reaction und Wasserstoffgasentwicklung ein. Ist das Kalium in geringem Ueberschuss gegen das Cuminol, so wird die ganze Masse gallertartig; durch Wasser wird sie in Kali und Cuminol zerlegt; an der Luft geht sie äusserst geschwind in cuminsaures Kali über. — Wenn man bei Bereitung der Cuminsäure durch schmelzendes Aetzkali nicht Wärme genug anwendet, so entwickelt sich zuweilen kein Wasserstoffgas, weil das Hydratwasser dann nicht in den Process eingeht und jedenfalls zunächst nur der Körper C_{20} H_{22} $K O_2$ entsteht. — Behandelt man dagegen, selbst in verschlossenen Gefässen, das Cuminol mit wässriger Kalilösung, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung und Bildung von Cuminsäure ein; aber ebenfalls ohne Entwicklung von Wasserstoff, da sich letzterer z. Th. mit dem Cuminol zu einer neuen öligen Verbindung vereinigt.

Cuminsäure. Dieses Oxydationsprodukt des Cuminols wird am besten bereitet, wenn man auf die angegebene Art Cuminol auf in einer Retorte schmelzendes Aetzkali tropfen lässt. Man kann in einer Stunde mehr als 1 Kilogr. Cuminsäure bereiten, wenn man das Cymin nicht aufsammeln will. Die Masse wird in Wasser gelöst, die geringe Menge aufschwimmenden Cymins mit der Pipette abgenommen, die Cuminsäure durch Salpetersäure in geringem Ueberschuss niedergeschlagen, abfiltrirt, gewaschen, in einem Schälchen umgeschmolzen und so von dem Wasser getrennt. Ist die Säure harzhaltig, so muss man sie destilliren und aus Alkohol umdestilliren. — Die reine Cuminsäure bildet weisse prismatische Tafeln von rein säuerlichem Geschmack und sehr schwachem Geruch. Sie schmilzt bei 92° zu einem klaren, auf Wasser schwimmenden Oele; sie kocht bei 250°, geht aber selbst mit Wasserdämpfen schon z. Th. über; sie sublimirt ohne Veränderung in schönen Nadeln; ihre Dämpfe sind sauer und erstickend. Sie besteht aus:

C	73,09	73,15	20	= 1500,0	73,17
H	7,55	7,52	24	= 150,0	7,32
O	19,36	19,33	4	= 400,0	19,51
	100,00	100,00		2050,0	100,00

Die Cuminsäure hat viele Analogie mit Benzoësäure, Zimmtsäure und Salicylsäure. — Sie ist in kaltem Wasser kaum, in heissem etwas, in verdünnten Säuren mehr, in Alkohol und Aether leicht löslich. Auch in Schwefelsäure löst sie sich ohne Färbung auf, was man als Reaction auf ihre Reinheit benutzen kann. Rauchende Salpetersäure wirkt im Kochen darauf, und bildet wahrscheinlich ein der Nitrobenzinsäure analoges Produkt. — Mit Aetzbaryt destillirt, zersetzt sich die Cuminsäure in Kohlensäure und einen weiter unten näher zu betrachtenden Kohlenwasserstoff, das Cumin.

Die Cuminsäure ist eine ziemlich starke Säure, sie zersetzt die kohlensauren Alkalien und giebt gut characterisirte Salze.

Cumins. Baryt bildet weisse, perlmutterglänzende Blättchen, welche sehr bitter schmecken und in Alkohol und Aether löslich sind. Bei 100° getrocknet besteht er aus:

C	51,41	20	=	1500,0	51,82
H	4,81	22	=	137,5	4,75
Ba	29,88	1	=	856,8	29,61
O		4	=	400,0	13,82
				2894,3	100,00

Cumins. Silberoxyd, durch Fällung von cumins. Ammoniak mit salpeters. Silber, ist ein weisser, käsiger, am Lichte sich schnell schwärzender Niederschlag. Bei 100° besteht es aus:

C	44,22	44,15	20	=	1500,0	44,26
H	4,14	4,10	22	=	137,5	4,05
Ag	40,12	40,00	1	=	1351,6	39,88
O			4	=	400,0	11,81
					3389,1	100,00

Will man das Silber in diesem Salze durch blosse Calcination ohne Zusatz von etwas Salpetersäure bestimmen, so erhält man stets als Rückstand ein mattgelbes, bei Behandlung mit Salpetersäure viel Kohle abscheidendes Kohlenstoffsilber Ag C (der Versuch gab 5,52 — 5,59 C, 94,41 — 94,48 Ag). Durch trockne Destillation zerfällt das cumins. Silberoxyd vollständig in Cuminsäure, Kohlensäure, Kohlenstoffsilber und Kohle; aller Wasserstoff ist in der Cuminsäure. Nur bei rascher Erhitzung erhält man durch Zersetzung eines Theils der Cuminsäure auch Cumin und etwas mehr Kohlensäure. — Cumins. Kali ist zerfliesslich und nicht wohl krystallisirbar. — Cumins. Ammoniak krystallisirt in freien Büschelchen, welche an der Luft matt werden und unter Ammoniakverlust in ein saures Salz übergehen. Die verdünnte Lösung des neutralen Salzes fällt weder Barytwasser und Kalkwasser, noch Chlorbaryum und Chlorcalcium, dagegen Eisenoxydsalze chamois und Kupferoxydsalze hellblau.

Der Cuminsäureäther wird erhalten, wenn man eine Auflösung von Cuminsäure in absolutem Alkohol mit trocknem Salzsäuregas sättigt, dann durch Erwärmung im Wasserbade Salzäther und Alkoholüberschuss verjagt und zuletzt über freiem Feuer destillirt. Das Produkt wird mit kohlens. Kali gewaschen und über Massikot rectificirt. — Der so erhaltene Aether ist farblos, leichter als Wasser, von angenehmem Reinettengeruche; er kocht bei 240°; seine Dämpfe, deren spec. Gew. = 6,65 (Rechnung 6,583) gefunden wurde, sind brennbar; in Wasser löst er sich nicht, aber leicht

in Alkohol und Aether; durch Kalilauge wird er leicht in Cuminsäure und Alkohol zurückgeführt. Er besteht aus:

C	74,39	74,50	24 =	1800,0	75,00
H	8,66	8,64	32 =	200,0	8,33
O	16,95	16,86	4 =	400,0	16,67
	100,00	100,00		2400,0	100,00

Er ist also = $C_{20}\ H_{22}\ O_3 + C_4\ H_{10}\ O$. — Die freie Cuminsäure enthält nach diesen Resultaten 1 Atom Wasser.*

Cumin *(Cumène)*. Erhitzt man in einer Retorte ein Gemenge von 6 Th. kryst. Cuminsäure und 24 Th. Aetzbaryt, so erhält man ein farbloses Destillat und als Rückstand weissen kohlens. Baryt. Wenn man nicht mehr als 6 Gr. Cuminsäure auf einmal nimmt und vorsichtig erhitzt, erhält man nie Nebenprodukte. — Das Cumin ist farblos, von angenehmem, dem Benzin ähnlichen Geruche, stark lichtbrechend, flüchtig, unverändert destillirbar. Es kocht bei 144°. Die Dämpfe haben ein spec. Gewicht = 3,96 (Rechnung 4,12 bei vierfacher Condensation). Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Holzgeist, äth. Oelen leicht löslich. Es besteht aus:

C	89,66	89,95	18 =	1350,0	90,00
H	9,94	9,99	24 =	150,0	10,00
	100,00	100,00		1500,0	100,00

Seine Entstehung erklärt sich hiernach von selbst.

Kali wirkt nicht auf Cumin. — Salpetersäure wirkt nur bei einiger Concentration und in der Hitze ein; es scheint ein dem Nitrobenzin ähnliches Produkt zu entstehen; bei verlängertem Kochen erhält man eine eigenthümliche krystallinische Säure.

Schüttelt man 1 Th. Cumin und 2 Th. Nordhäuser Schwefelsäure, bis ersteres aufgelöst ist, und versetzt die dunkelbraune Lösung allmählig mit ihrem vierfachen Vol. Wasser, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche sich mit fein gepulvertem kohlens. Baryt sättigen und dann ohne Zersetzung kochen lässt. Beim Erkalten setzen sich schöne glänzende Krystalle von cuminschwefelsaurem Baryt ab, welche bei 100° getrocknet bestehen aus:

---

* Die Verf. haben die Davy'sche Säuretheorie adoptirt und drücken dies durch eigene Formeln aus, die wir beispielsweise folgen lassen: Cuminsaurer Baryt: $C_{20}\ \underset{Ba}{H_{22}}\ O_4$; cumins. Silberoxyd: $C_{20}\ \underset{Ag}{H_{22}}\ O_4$. Aehnliche Formeln haben die Verf. für die demselben Typus angehörigen, durch Substitution entstandenen Körper. Z. B. Chlorcuminol: $C_{20}\ \underset{Cl_2}{H_{22}}\ O_2$; Potassio-Cuminol: $C_{20}\ \underset{K}{H_{22}}\ O_2$ u. s. f. *D. Red.*

C	39,89	39,99	18 =	1350,0	40,33
H	4,29	4,35	22 =	137,5	4,10
S	11,59		2 =	402,3	12,02
Ba	25,45	26,02	1 =	856,8	25,64
O			6 =	600,0	17,91
				3346,6	100,00

$= C_{18}\ H_{22},\ S_2\ O_5,\ Ba\,O$, oder nach GERHARDS Theorie $= C_{18}\,H_{22}\ (S\,O_2),\ S\,O_3,\ Ba\,O$. Das Salz löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. Die andern cuminschwefels. Salze sind ebenfalls löslich; der cuminschwefels. Baryt fällt daher Metallsalze nicht.

Die Verf. schliessen an die Betrachtung der Cuminschwefelsäure mehrere Bemerkungen an. Zunächst scheint ihnen die Cuminschwefelsäure, wenn man sie $= C_{18}\ H_{24} + S_2\ O_6$ betrachtet, ganz der Cuminsäure analog, die dann Cuminkohlensäure wäre $= C_{18}\ H_{24} + C_2\ O_4$; dies kommt also auf die MITSCHERLICH'sche Theorie der Benzoësäure hinaus. Aber die Verf. wollen auch die Aetherschwefelsäure und Aetherkohlensäure mit der genannten parallelisiren und glauben, dass man, wenn Cumin und Benzin ähnlich behandelt würde, wie bei Erzeugung der Aetherkohlensäure nach DUMAS, Cumins. und Benzoës. erhalten müsste.

Das Cumin ist dem von PELLETIER und WALTER dargestellten Retinylin isomerisch und auch in allen andern Beziehungen ähnlich. Das Retinylin verhält sich auch zu Schwefels. ganz wie Cumin. Der ganz wie oben dargestellte retinylinschwefels. Baryt ist indessen weniger löslich in Wasser und absol. Alkohol, als der cuminschwefels., die conc. Lösung erstarrt nicht beim Erkalten, sondern scheidet wenig glänzende Rinden ab; es muss durch Aether von einer anhängenden harzigen Substanz befreit werden. Bei 100° getrocknet besteht es, wie der cuminschwefels. Baryt, aus 40,69 C, 4,32 H, 25,00 Ba, 12,06 S. Die wässrige Lösung des retinylinschwefels. Baryts fällt Metallsalze ebenfalls nicht.

Die Zimmtsäure giebt bei Erhitzung mit 4 Th. Baryt ebenfalls einen dem Cumin und Benzin analogen Kohlenwasserstoff, das Cinnamin*; ausserdem bildet sich nur Kohlensäure. Das Cinnamin ist farblos, riecht dem Benzin ähnlich, verändert sich nicht an der Luft, kocht bei 140°, wird von Kali nicht verändert, scheint mit Schwefelsäure eine Cinnaminschwefels. zu geben, verbindet sich mit Chlor und Brom, wird durch Salpetersäure in einen kryst. Körper, wahrscheinlich Benzoësäure, verwandelt. Das spec. Gewicht seines Dampfs ist = 3,55; die Rechnung giebt 3,57. Es besteht aus:

* Jedenfalls mit SIMONS Cinnamomim identisch.

C	92,35	16	=	1200,0	92,3
H	7,70	16	=	100,0	7,7
	100,00			1300,0	100,0

Das Bromcinnamin bildet farblose Nadeln, welche man durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Aether reinigt. Durch Kali wird es in Bromkalium und einen bromhaltigen Körper, wahrscheinlich $C_{16}H_{14}Br_2$ zerlegt. Es besteht aus:

C	36,55	16	=	1200,0	36,84
H	3,04	16	=	100,0	3,07
Br		4	=	1956,6	60,09
				3256,6	100,00

Theorie der bis hieher aufgeführten Verbindungen. Die Analogie des Cuminols mit dem Bittermandelöl und die der Cuminsäure mit der Benzoësäure und salicyligen Säure springt in die Augen; man würde daher von Cumylwasserstoff, Cumylkalium, Cumylchlorür, Cumylsäure im Sinne der Benzoyltheorie reden können; das Cumyl, Cm, würde $= C_{20}H_{22}O_2$ sein. Die Verf. ziehen jedoch die Theorie der Typen vor und ordnen daher die Verbindungen so:

a) Aldehydtypus; entstehend aus dem Alkoholtypus durch Verlust von H_4 ohne Substitution: Cuminol, Chlorcuminol, Bromcuminol, Potassio-Cuminol.

b) Essigsäuretypus; entstehend aus dem vorigen durch Aufnahme von O_2: Cuminsäure und Salze.

c) Sumpfgastypus; entstehend aus dem vorigen durch Verlust von C_2O_4 ohne Substitution: Cumin.

d) Typus der Benzoëschwefelsäure: Cuminschwefelsäure.

Cymin nennen die Verf. den mit dem Cuminol im Kümmelöle verbundenen Kohlenwasserstoff. Es ist schon erwähnt, dass man denselben nur durch Behandlung des Kümmelöls mit Kali auf die angegebene Art rein gewinnen kann. Das Cymin ist eine farblose, stark lichtbrechende, angenehm nach Citronen riechende, bei 165° kochende und unverändert überdestillirende, an der Luft sich nicht verändernde, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether und äth. Oelen leichtlösliche Flüssigkeit. Von conc. Schwefelsäure wird es in der Kälte nicht angegriffen; in rauchender Schwefelsäure löst es sich mit dunkelrother Farbe und, wenn man Erhitzung des Gemenges vermeidet, ohne Entwicklung schwefliger Säure auf; durch Wasser wird die Lösung farblos, sie enthält Cyminschwefelsäure. Mässig conc. Salpetersäure greift das Cymin erst in der Wärme an und verwandelt es dann unter Entwicklung rother Dämpfe in eine neue Säure, welche beim Erkalten als käsige, in W., Alkohol und Aether lösliche, nur schwierig krystallisirbare Masse niederfällt.

Die Säure zersetzt sich in der Hitze und giebt ein fein nadelförmiges oder wolliges Sublimat. Rauchende Salpeters. verwandelt das Cymin schon in der Kälte in die neue Säure und ein gelbes Harz. — Aetzkali wirkt nicht auf das Cymin. — Chlor und Brom bewirken schon in der Kälte unter Entwicklung von Wasserstoffsäuren die Bildung chlor- und bromhaltiger, in der Hitze zersetzbarer Produkte. Das Cymin besteht aus:

C	89,3	89,0	88,9	20	1500,0	89,5
H	11,0	10,6	10,9	28	175,0	10,5
	100,3	99,6	99,8		1675,0	100,0

Die Dichtigkeit des Dampfs wurde = 4,59 — 4,70 gefunden; die Rechnung giebt $\frac{18,778}{4}$ = 4,69. Das Cymin ist also dem durch Behandlung des Kamphers mit wasserfreier Phosphorsäure entstehenden Camphen und dem von Deville durch Zersetzung des Terpentinöls in der Hitze mittels Kohlens. erhaltenen Körper isomerisch. Es verhält sich auch zu Schwefels. ganz wie Camphen, und die cyminschwefels. Salze sind den camphenschwefels. Salzen Delalande's gleich zusammengesetzt. — Es ist interessant, dass der Kampher durch Entwässerung Cymin liefert, während andrerseits der Kohlenwasserstoff des Baldrianöls durch Oxydation in Kampher übergeht. — Cymin und Cuminol lassen sich beide auf C_{20} H_{24} zurückführen (C_{20} H_{24} + H_4 und C_{20} H_{24} + O_2), und könnten also wohl ähnlich entstanden sein, wie Bittermandelöl nach Frémy durch Kali bei Ausschluss der Luft in Benzoësäure C_{14} H_{12} O_2 + O_2 und ein eigenthümliches Oel C_{14} H_{12} O_2 + H_4 zerfällt. — Durch Behandlung von Cymin mit saurem chroms. Kali und Schwefels. erhält man indessen nur ein Oel, auf welches Kali nicht einwirkt.

Cyminschwefelsäure wird erhalten durch Auflösung von Cymin in Nordhäuser Schwefels. bei gehöriger Abkühlung. Man verdünnt mit Wasser, sättigt unter gelinder Erwärmung mit kohlens. Baryt, filtrirt den schwefels. Baryt ab und verdampft. Der cyminschwefels. Baryt kryst. in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 100° getrocknet folgende Zusammense zung zeigen:

C	42,3	42,0	20	= 1500,0	42,6
H	4,7	4,7	26	= 162,5	4,6
Ba	24,0	24,1	1	= 856,8	24,3
S	11,6		2	= 402,3	11,4
O			6	= 600,0	17,1
				3521,6	100,0

Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet enthält das Salz 39,9 C und 5,5 H, also 2 At. Wasser mehr. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, schmeckt bitter, hintennach süsslich und ekelhaft, seine Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden.

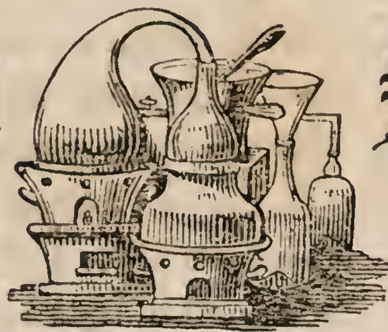
Erwärmt man die Flüss. bei Darstellung dieses Salzes nicht während der Sättigung mit kohlens. Baryt, so erhält man ein sehr lösliches, nicht deutlich krystallisirendes Salz, welches nur 16 p. c. Baryum enthält und ebenfalls ohne Zersetzung gekocht werden kann. Es scheint $= C_{40} H_{54}, S_2 O_5, Ba O$ zu sein, unterscheidet sich also durch 1 Aeq. Cymin vom vorigen. Die cyminschwefels. Salze sind ebenfalls alle löslich, und die Lösung des cyminschwefels. Baryts fällt daher Metallsalze nicht. *(Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. I. p.* 60 — 111.*)*

Ueber Chinovabitter und unächte Chinarinden, von Dr. F. L. Winckler.

Der Verf. hatte Gelegenheit, *Cortex caribaeus* in der gewöhnlichen Sorte des Handels *(China nova jamaicensis)* und *China nova brasiliensis (China de Rio Janeiro)*, und endlich *China nova surinamensis* zu untersuchen. Wenige Versuche reichten hin, die gleiche oder ähnliche Abstammung dieser drei Rinden mit Bestimmtheit zu erweisen; denn sie enthalten alle drei kein Alkaloid, sondern Chinovabitter, und zwar in sehr reichlicher Menge. Ist es nun zuverlässig, dass die *China nova brasiliensis*, welche in neuerer Zeit häufig der echten *Cortex adstringens* substituirt worden ist, von *Buena hexandra* abstammt, so gehören *Cortex caribaeus* und *China nova surinamensis*, über deren Abstammung wir bis jetzt noch im Ungewissen waren, bestimmt ebenfalls dem Genus *Buena* an. Die einzige auffallende Verschiedenheit dieser Rinde besteht in der Farbe; ganz ähnlich, wie wir dieses auch bei den verschiedenen echten Chinarinden finden, ohne auch nur daran zu zweifeln, dass sie sämmtlich von dem Genus *Cinchona* abstammen. Das Chinovabitter ist mithin schon deshalb nicht ohne Interesse, besonders da es zugleich einen wesentlichen Bestandtheil fast aller echten Chinarinden ausmacht.

Bei Untersuchung einer *China rubiginosa* fand W. ebenfalls beträchtliche Mengen dieses Bitterstoffs, und sehr wahrscheinlich wird man bei der Bereitung des Chinins im Grossen, Chinovabitter als Nebenprodukt gewinnen können, da dasselbe in den über dem Kalkniederschlage nach Ausscheidung der Alkaloide befindlichen Flüssigkeiten enthalten ist, nämlich an Kalk gebunden. Nach gehöriger Concentration dieser Flüssigkeiten wird der Bitterstoff leicht durch Salzsäure ausgefällt werden können; es scheidet sich hierbei zugleich Gyps mit aus, der aber leicht durch Weingeist getrennt wird. *(B. R. XXXIII. p.* 114 — 117.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central  Blatt.

17. April 1841. №. 16.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber die Zersetzung des Ammoniakgases durch glühende Kohlen, von Langlois.

Man findet bereits in den meisten Lehrbüchern angegeben, dass Ammoniakgas, über glühende Kohlen geleitet, Cyanwasserstoff liefere, doch scheint der Versuch selbst in neuerer Zeit nicht wieder angestellt worden zu sein. Scheele, dem Liebig die Beobachtung zuschreibt, bemerkt nur, dass Salmiak mit Kohle und Kalk zum Rothglühen erhitzt, Cyankalium gebe.

Langlois füllte eine in einem Reverberirofen liegende Porcellanröhre mit ausgeglühten Holzkohlen, setzte das eine Ende mit dem Apparate in Verbindung, in welchem Ammoniakgas entwickelt und über Aetzkalk getrocknet wurde, und befestigte an das andere Ende eine U förmig gebogene Röhre, welche durch Eis und Salz kalt gehalten wurde und deren zweiter Schenkel unter einen pneumatischen Apparat führte. Alle Fugen wurden gut verstrichen, die Röhre zum heftigen Rothglühen erhitzt und nun eine Stunde lang trocknes Ammoniakgas durchgeleitet.

Während der ganzen Operation entwickelte sich ein brennbares Gas, welches sich besser über Wasser, als über Quecksilber auffangen liess, aber bei gehöriger Vorsicht kein Ammoniak und nur Spuren des in der Röhre condensirten Produkts mit sich führte. Dieses Gas war geruchlos, mit blauer Flamme brennbar, wobei sich keine Kohlensäure bildete, wohl aber bei Ge-

genwart von Chlor weisse Dämpfe. Mit seinem gleichen Volum Sauerstoff verpufft betrug der Rückstand ein Viertel des Gesammtvolumens, und Kalilösung veränderte ihn nicht. Also reines Wasserstoffgas.

Die gebogene Röhre war in ihrem kalten Theile mit prismatischen, der krystallisirten Blausäure ganz unähnlichen Krystallen erfüllt. Durch Zerbrechung der Röhre wurden dieselben herausgenommen; sie waren sehr flüchtig, wurden an der Luft schnell schwarz, hielten sich aber in einem kalt gehaltenen verschlossenen Glase ziemlich gut, Kali entwickelte Ammoniak, verd. Schwefelsäure Blausäure daraus. Also Cyanammonium. Man kann diese Verbindung auf keine andere Weise leichter und reichlicher gewinnen. Sie wird von Chlor sogleich unter Erhitzung in Chlorammonium und Chlorcyangas zersetzt; ähnlich wirkt Brom. Sie löst sich leicht in Wasser und hält sich darin besser, als für sich; auch in Alkohol löst sie sich gut, weniger in Aether. Sie ist ein äusserst heftiges Gift. Der Verf. löste 0,114 davon in Wasser, fällte mit salpeters. Silber und erhielt 0,340 Cyansilber = 0,068 Blausäure. Dies bestätigt die angenommene Formel $N_2 H_6$, $CN_2 H_2$.

Der Verf. bemerkt, dass sich die angeführte Zersetzung des Ammoniaks nur umständlich erklären lasse, wenn man das Salz als Cyanammonium betrachte; leichter bei Annahme von cyanwasserstoffsaurem Ammoniak. Man müsse aber auch dann die Blausäure nicht als binäre Verbindung $Cy + H_2$ ansehen, da dann allemal Cyan vor allen Dingen entstehen müsse, sondern man könne sich die Sache ganz einfach so denken, dass Ammoniak = $N_2 H_6$ 4 At. Wasserstoff verliert und dafür C_2 aufnimmt. Dies sei der einfachste Ausdruck der beobachteten Zersetzung. *(Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. I. p.* **111 — 117.**)

Delalande über die Einwirkung des Kali's auf den Kampher.

Der Verf. brachte in eine Röhre Stücken eines trocknen Gemenges von Kali u. Kalk, erhitzte auf 300—400° und leitete Kampherdämpfe darüber. Die Dämpfe wurden vollständig absorbirt und kein Gas entwickelt. Das Produkt wurde mit heissem Wasser ausgelaugt und die filtrirte Flüssigkeit durch eine Säure gesättigt. Es fiel eine weisse, krystallinische, nach gehörigem Auswaschen und Trocknen unverändert destillirbare Säure nieder.

Diese Campholsäure *(acide campholique)* krystallisirt gut aus Alkohol, besonders aus ätherhaltigem. Sie ist äusserlich dem Kampher ähnlich, röthet Lackmus schwach, sättigt aber die Basen vollkommen. Sie schmilzt bei 80° und kocht bei 250° ohne Veränderung. In Wasser löst sie sich nicht (ertheilt aber demselben einen schwach aromatischen Geruch),

gut in Alkohol und Aether. Die Darstellung gelingt übrigens nicht immer, da die Bildung der Campholsäure von sehr engen Temperaturgränzen abzuhängen scheint. Am besten ist es, in geschlossenen Röhren zu arbeiten und die Dämpfe mehrmals hin und her durch den glühenden Kalikalk zu treiben. Dabei springen aber natürlich die Röhren sehr leicht. Die Campholsäure (sublimirt, aus Alkohol kryst. und geschmolzen) besteht aus:

C	70,83	70,74	70,74	20 =	1530,4	71,02
H	10,63	10,58	10,73	36 =	225,0	10,40
O	18,54	18,68	18,53	4 =	400,0	18,58
	100,00	100,00	100,00		2155,4	100,00

Campholsaures Silberoxyd, erhalten durch Fällung des neutralen campholsauren Ammoniaks mit salpetersaurem Silber, ist ein weisser käsiger Niederschlag, welcher leicht salpetersaures Silber zurückhält und durch Trocknen, Pulverisiren und wiederholtes Auswaschen gereinigt werden muss. Besteht aus:

C	43,6	20 =	1530,4	43,78
H	6,2	34 =	212,5	6,00
Ag	38,6	1 =	1351,6	38,68
O	11,6	4 =	400,0	11,54
	100,0		3494,5	100,00

Campholsaurer Kalk wird rein erhalten, wenn man Campholsäure mit Ammoniaküberschuss behandelt, und die fast kochende Flüssigkeit mit Chlorcalciumlösung versetzt. Er ist weiss, krystallinisch, in kaltem Wasser leichter löslich, als in warmem. Besteht aus:

C	60,75	20 =	1530,4	60,9
H	9,00	36 =	224,6	8,9
O	16,05	4 =	400,0	16,0
Ca O	14,20	1 =	356,0	14,2
	100,00		2511,0	100,0

Das spec. Gew. des Campholsäuredampfs wurde = 6,058 gefunden; die Rechnung giebt $\frac{23,751}{4} = 5,938$.

Man sieht, dass sich der Kampher gegen Kalikalk ganz anders verhält, als Alkohol u. s. w., denn die Campholsäure ist = Kampher + 2 Aq.

Campholen. Wenn man Campholsäure mit wasserfreier Phosphors. destillirt, und das Destillat rectificirt, so erhält man ein bei 135° kochendes farbloses Oel von folgender Zusammensetzung:

C	87,2	87,3	18 =	1377,36	87,4
H	12,9	12,7	32 =	200,00	12,6
	100,0	100,0		1577,36	100,0

Das spec. Gew. des Dampfs fand man = 4,353; die Rechnung nach obiger Formel giebt $\frac{17,379}{4}$ = 4,344.

Campholen. Durch trockne Destillation des camphols. Kalks erhält man ein Oel von folgender Zusammensetzung:

C	82,8	19 =	1453,8	82,3
H	11,6	34 =	212,5	12,0
O	5,6	1 =	100,0	5,7
	100,0		1766,3	100,0

also wasserfreie Campholsäure *minus* Kohlensäure. (*Ann de Ch. et de Phys. Trois. Sér. I. p.* 120 — 127.)

Ueber die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf wasserfreie Kamphersäure, von Walter.

Die wasserfreie Phosphorsäure wirkt weit zerstörender und gewissermassen unregelmässiger auf die Kamphersäure, als die Schwefelsäure. Wenn man in einer tubulirten Retorte mehrere Lagen wasserfreier Phosphorsäure und wasserfreier Kamphersäure übereinander schichtet, eine doppeltubulirte Flasche vorlegt, deren zweiter Tubulus eine gekrümmte, unter Quecksilber sich öffnende Röhre aufnimmt, und dann vorsichtig erhitzt, so bemerkt man eine beträchtliche und anhaltende Gasentwicklung. Ist diese vorüber, so sieht man im Retortenhalse herabfliessen und sich in der Vorlage ansammeln eine gelbliche, penetrant, aber nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, welche durch mehrmalige Rectification über wasserfreier Phosphorsäure farblos erhalten werden kann. In der Retorte bleibt eine saure schwarze Masse zurück.

Das Gas ist ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd in verschiedenen Verhältnissen, meist 1 Vol. der ersteren auf 4 Vol. des letzteren. — Die Flüssigkeit ist ein Kohlenwasserstoff, dessen Analyse 88,2 — 88,4 C und 11,07 — 11,6 H ergab. Dies schiene ein dem Terpentinöl isomerisches Oel anzuzeigen, dessen Bildung sich aus der Formel der wasserfreien Kamphersäure leicht demonstriren liesse. Der Verf. glaubt jedoch, dass das Oel vielmehr eine Naphthaart mit 89 p. c. Kohlenstoff ist, und dass der Kohlenstoffverlust in den Analysen von der Anwesenheit einer kleinen Menge Phosphorwasserstoffgas abhängt. Ist letztere Annahme richtig, so kann die Bildung des Oels aus der wasserfreien Kamphersäure nur durch gleichzeitige Wasserbildung erklärt werden. — Uebrigens ist die Menge dieses Oels, welche sich bei Zersetzung der wasserfreien Kamphersäure durch wasserfreie

Phosphorsäure bildet verhältnissmässig nur sehr gering. *(Ann. de Ch. et de Phys. LXXV. p.* 212 — 213.)

Fernere Untersuchungen über das Kartoffelfuselöl, von Cahours.

Bekanntlich hat der Verfasser früher gezeigt, dass das Kartoffelfuselöl Amyloxydhydrat (oder nach seiner Ansicht Amilenbihydrat) sei; er hat auch das Jodamyl (jodwasserstoffsaures Amilen) und Bromamyl, so wie eine Amyloxydschwefelsäure (Amilenschwefelsäure) dargestellt. Seine Ansicht von der Constitution dieser Verbindungen ist später durch Dumas bestätigt und zugleich gezeigt worden, wie die Baldriansäure aus dem Kartoffelfuselöl entsteht. Das Amyloxyd (Amilenhydrat), den Aether der Reihe, zu isoliren, ist bis jetzt noch nicht gelungen. In folgender Abhandlung beschreibt der Verf. das seitdem von ihm dargestellte Chloramyl *(chlorhydrate d'amilène)*, das essigsaure Amyloxyd *(acetate d'amilène)*, so wie eine durch Chlor aus letzterem entstehende Verbindung, welche dem Chloressigäther Malaguti's ganz analog ist. Endlich zeigt er, dass das Kartoffelfuselöl schon durch den blossen oxydirenden Einfluss der Luft in Baldriansäure übergehen kann.

Chloramyl wird erhalten durch Destillation von Kartoffelfuselöl mit Phosphorchlorid. Im reinen Zustande ist es eine farblose, angenehm aromatisch riechende, in Wasser unlösliche, bei 102° kochende, völlig neutrale, Silbersalze nicht trübende, mit grüngeränderter Flamme brennbare Flüssigkeit von folgender Zusammensetzung, wenn sie mit kalihaltigem Wasser gut gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und im Kochsalzbade umdestillirt war:

C	56,09	56,03	10	= 750,00	56,38
H	10,26	10 60	22	= 137,50	10,33
Cl	33,44		2	= 442,64	33,29
	99,79			1330,14	100,00

Der Verf. untersuchte die Einwirkung des Chlors auf diese Verbindung, beschränkte sich aber, mit Uebergehung der hier nur schwierig zu sammelnden Zwischenprodukte, auf Constatirung des Endresultats. Er setzte daher einige Grammen Chloramyl in einer mit trocknem Chlorgas gefüllten Flasche dem directen Sonnenlichte aus. Es wurde viel Chlor absorbirt und Salzsäure entwickelt. Nach Beendigung der Einwirkung und Entfernung von Chlor und Salzsäure erschien das Produkt als farblose, stark, kampherartig riechende Flüssigkeit von folgender Zusammensetzung:

C	15,86	10	= 750,0	15,71
H	0,81	6	= 37,5	0,79
Cl	83,30	18	= 3983,8	83,50
	99,97		4771,3	100,00

Essigs. Amyloxyd wird leicht erhalten, wenn man ein Gemenge von 1 Th. Kartoffelfuselöl, 2 Th. essigs. Kali und 1 Th. conc. Schwefels. destillirt, das Produkt mit kalihaltigem Wasser wäscht, über Chlorcalcium trocknet und über Bleioxyd rectificirt. — Es ist eine farblose, klare, ätherartig aromatisch riechende, auf Wasser schwimmende und in Wasser nicht, aber leicht in Alkohol, Aether, Oelen lösliche, bei 125° kochende und unzersetzt destillirbare Flüssigkeit. Durch concentr. Schwefelsäure wird es erst beim Erwärmen röthlichgelb gefärbt, in grösserer Hitze unter Schwärzung und Entwicklung von schwefliger Säure völlig zersetzt. Es besteht aus:

C	64,38	64,57	64,45	14	64,62
H	10,51	10,66	10,87	28	10,75
O	25,11	24,77	24,68	4	24,63
	100,00	100,00	100,00		100,00

also $C_{10}\ H_{22}\ O + C_4\ H_6\ O_3$. Das spec. Gew. des Dampfs fand man $= 4{,}458$, die Rechnung giebt $\frac{17{,}900}{4} = 4{,}475$.

Leitet man einen Strom von trocknem Chlorgas durch ganz trocknes essigs. Amyloxyd, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Erhitzung eine Reaction ein, die aber bald durch Erwärmung im Wasserbade unterstützt werden muss. Entwickelt sich auch da keine Salzsäure mehr und wäscht man dann das Produkt mit kohlensaurem Natron, darauf mit Wasser und trocknet im Vacuo über Schwefelsäure, so hat man eine sehr bewegliche, farblose, angenehm riechende, in Wasser unlösliche und darin untersinkende, in Alkohol und Aether lösliche, über 150° gelb werdende und nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit von folgender Zusammensetzung:

C	42,14	42,38	14 =	1050,0	42,25
H	6,17	5,97	24 =	149,8	6,03
Cl	35,29	—	4 =	885,4	35,63
O			4 =	400,0	16,19
				2458,2	100,00

also $C_{10}\ H_{18}\ Cl_4\ O + C_4\ H_6\ O_3$.

Bringt man dieses Produkt ferner mit Chlorgas im directen Sonnenlicht zusammen, so findet eine fernere Einwirkung und Salzsäureentwicklung statt; endlich erscheinen kleine Nadeln in der Flüssigkeit, aber diese wird nicht zähe, wenn auch auf diese Art 10 Gr. essigsaures Amyloxyd allmählig 27 Litres Chlorgas absorbirt haben. Wahrscheinlich wird man so auf eine Verbindung kommen, welche keinen Wasserstoff mehr, sondern nur Chlor enthält $= C_4\ Cl_6\ O_3 + C_{10}\ Cl_{22}\ O$, ganz analog der auf diese Weise durch Leblanc aus dem Essigäther dargestellten Verbindung.

Baldriansäure bildet sich, gerade wie Essigsäure aus Alkohol und Ameisensäure aus Holzgeist, auch durch gleichzeitigen Contact von Platinschwarz und atm. Luft mit Kartoffelfuselöl; nur muss man das Platinschwarz vorläufig erwärmen und das Oel tropfenweise darauf giessen. Nimmt man den Process unter einer oben mit einer Oeffnung versehenen und auf einem Teller mit Wasser stehenden Glocke vor, so sieht man an der innern Fläche der Glocke eine Flüssigkeit herab rinnen, welche sich z. Th. in Wasser auflöst; sättigt man das sauer gewordene Wasser mit Baryt, dampft ab und destillirt den Rückstand mit Phosphorsäure, so erhält man reine Baldrians.

Die Ansicht von der alkoholartigen Natur des Kartoffelfuselöls hat hierdurch eine weitere Bestätigung gefunden. *(Ann. de Chim. et de Phys. LXXV. p.* 193 — 204)

Ueber das feste Fett der Muskatbutter, von Plagfair.

Die Muskatbutter enthält nach Schrader zwei feste und ein flüssiges Oel. Pelouze & Boudet geben als Hauptbestandtheil Margarin an, doch ohne bestätigende Analysen. Letztere Angabe fand der Verf. nicht bestätigt. Digerirt man Muskatbutter mit kaltem Alkohol von gewöhnlicher Stärke, so bleibt der grösste Theil, das weiter unten näher zu beschreibende Myristin (früher vom Verf. Sericin genannt) zurück; die Lösung hinterlässt beim Verdampfen ein weiches, rothes Fett. Destillirt man dieses mit Wasser, so geht ein aromatisches Oel über. Destillirt man ohne Wasser, so erscheint erst dasselbe Oel, dann Paraffin. In der Retorte bleibt eine schwarze, durch anhaltende Digestion mit Aetzkali eine schwarze Seife gebende Masse. Die Seife, durch Salzsäure zersetzt, scheidet eine schwarze, ölartige Substanz ab, die beim Erkalten zu einer humusähnlichen Masse erstarrt, aber durch Auflösen in schwachem Alkohol und freiwilliges Verdampfen in zwei Fette getrennt wird: ein sich zuerst absetzendes, schwarzes, in Alkohol schwer, in heissem Aether leicht lösliches, mit Alkalien und Metalloxyden verbindbares, durch Kohle nicht zu entfärbendes — und ein weisses aufgelöst bleibendes. Beide krystallisiren nicht.

Das in kaltem Alkohol unlösliche, noch nach Muskatbutter riechende Fett wird durch mehrmaliges Auflösen in kochendem Aether, Filtriren und Auspressen des beim Erkalten sich abscheidenden Fetts zwischen Filtrirpapier gereinigt, bis es constant bei 31° schmilzt; es ist dann reines Myristin.

Das Myristin ist seidenglänzend, krystallinisch, in heissem Aether sehr leicht, in heissem Alkohol weniger, in Wasser gar nicht löslich, bei 31° schmelzbar. Digerirt man es längere Zeit mit bas. essigsaurem Blei bei

100°, so bildet sich ein unlösliches Bleisalz; entfernt man den Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und dampft die Flüssigkeit ab, so erhält man syrupartiges Glycerin. Durch Verseifung erhält man Myristinsäure. Bei trockner Destillation giebt das Myristin Akrolein und eine fette Säure. Das Myristin besteht aus:

C	75,55	75,19	75,54	118	=	9019,33	75,65
H	12,22	12,36	12,22	226	=	1285,37	11,82
O	12,23	12,45	12,24	15	=	1500,00	12,53
	100,00	100,00	100,00			11804,70	100,00

Legt man die bald zu erwähnende Zusammensetzung der Myristinsäure zu Grunde, so zeigt sich auch hier, was schon STENHOUSE beim Palmitin zeigte, dass man im Myristin die Zusammensetzung des Glycerins, wie sie gewöhnlich angenommen wird, nicht gelten lassen kann. Nimmt man, wie STENHOUSE, $C_3\ H_4\ O$ an, so ist das Myristin $= 4\ C_{28}\ H_{54}\ O_3 + 2\ C_3\ H_4\ O + H_2\ O$.

Myristinsäure wird erhalten, wenn man Myristin mit starker Kalilauge kocht; die erhaltene Masse, welche nicht schleimig ist, wiederholt mit Kochsalz aussalzt, dann in Wasser löst und kochend mit Salzsäure versetzt. Die Säure scheidet sich als farbloses, beim Erkalten krystallinisch gestehendes Oel ab, welches mit dest. Wasser bis zu Entfernung aller freien Salzs. umgeschmolzen wird.

Die reine Säure (das Hydrat) ist schneeweiss, krystallinisch (zuweilen seidenglänzend), in heissem Alkohol leicht mit saurer Reaction, in kaltem Alkohol weniger, in heissem Aether gut, in kaltem sehr wenig, in Wasser gar nicht löslich, bei 49° schmelzbar. Durch trockne Destillation wird sie z. Th. zersetzt; Fettsäure bildet sich nicht. Salpetersäure wirkt auf Myristinsäure so ein, dass sich salpetrige Säure entwickelt; doch sind alle Zersetzungsprodukte löslich, da das Ungelöste sich stets als unveränderte Myristinsäure zeigt. Als Unterschied von der Margarinsäure kann noch gelten, dass das Kali- und Natronsalz der Myristinsäure leichter in Alkohol löslich sind und bei Behandlung mit vielem Wasser nicht zersetzt werden, sondern neutral bleiben. Das Myristinsäurehydrat besteht aus:

C	74,12	74,06	73,89	74,10	74,00	28	=	2140,18	74,06
H	12,31	12,29	12,24	12,26	12,02	56	=	349,42	12,09
O	13,57	13,65	13,87	13,64	13,98	4	=	400,00	13,85
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00			2889,60	100,00

Myristinsäureäther wird durch Behandlung einer heissen alkoholischen Myristinsäurelösung mit salzsaurem Gase erhalten. Er scheidet sich auf der Oberfläche als farbloses Oel ab und wird durch öfteres Schütteln mit dest. Wasser (nicht ohne Verlust durch eine Auflösung von kohlensaurem

Natron) gereinigt und dann über Chlorcalcium getrocknet. Er ist farblos oder schwach gelblich, von einem spec. Gew. = 0,864, in heissem Alkohol und Aether löslich, durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge zersetzbar. Er besteht aus:

C	74,30	74,34	60	=	4586,10	74,75
H	12,48	12,34	120	=	748,77	12,20
O	13,22	13,32	8	=	800,00	13,05
	100,00	100,00			6134,87	100,00

$= 2\ C_{28}\ H_{54}\ O_3 + C_4\ H_{10}\ O + aq.$

Das Kalisalz, durch Digestion der Säure mit einer conc. Auflösung von kohlens. Kali, Verdampfen der Lösung, Ausziehen des Rückstands mit absolutem Alkohol und Krystallisirenlassen erhalten, ist weiss, krystallinisch, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Es besteht aus:

C	63,75	63,54	28	=	2140,18	63,66
H	10,16	10,15	54	=	336,94	10,00
O	8,70	8,92	3	=	300,00	8,92
KaO	17,39	17,39	1	=	589,91	17,52
	100,00	100,00			3367,63	100,00

Das Barytsalz, durch doppelte Zersetzung dargestellt, ist weiss, in Wasser und Alkohol sehr wenig löslich; es besteht aus:

C	56,91	57,09	28	=	2140,18	57,32
H	8,94	8,95	54	=	336,94	9,02
O	8,26	8,09	3	=	300,00	8,04
BaO	25,89	25,97	1	=	956,88	25,62
	100,00	100,00			3734,00	100,00

Das Silbersalz ist ein leichtes, weisses, am Lichte sich schwärzendes, in Wasser nicht, in Ammoniak leicht lösliches, aus letzterem in grossen Krystallen anschiessendes Pulver. Es besteht aus:

C	49,48	49,61	49,60	28	=	2140,18	50,61
H	8,03	7,94	8,06	54	=	336,94	7,94
O	7,82	7,78	7,67	3	=	300,00	7,13
AgO	34,67	34,67	34,67	1	=	1451,61	34,32
	100,00	100,00	100,00			4228,73	100,00

Das durch Kochen von Myristin mit bas. essigs. Blei erhaltene weisse unlösliche Bleisalz enthält, wie die Destillation mit etwas Alkohol und Schwefelsäure durch Essigätherbildnng zeigte, noch etwas Essigsäure. Es enthält 41,48 C, 6,65 H, 6,29 O, 45,68 PbO; dies stimmt am besten mit folgender Formel: $4\ (C_{28}\ H_{54}\ O_3,\ PbO) + C_4\ H_6\ O_3,\ 3\ PbO$. — Durch Fällung von myristins. Kali mit essigs. Bleioxyd konnte man kein Salz von constanter Zusammensetzung erhalten.

Das Kupfersalz ist ein blassgrünes, in Wasser unlösliches, chemisch gebundenes Wasser enthaltendes Pulver. *(Ann. der Chem. und Pharm. XXXVII. p.* 152 — 164.)

Neue Verbindung von Jodnatrium und jodsaurem Natron, von Penny.

Bei Untersuchung der Einwirkung von Jod auf kohlensaures Natron wurde ein Salz erhalten, welches in regelmässigen sechsseitigen Prismen krystallisirte, und welches bei der Analyse Natrium, Jod und Sauerstoff in Verhältnissen gab, die keiner bekannten Verbindung dieser Elemente entsprechen. Dasselbe Salz erhielt man durch Auflösen von Jod in ätzendem Natron und freiwilliges Verdunsten der Lösung. Das Salz wurde zuerst für die von Mitscherlich beschriebene Verbindung, $Na J_2 + Na O, J_2 O_5 + 20 H_2 O$ gehalten, die Analyse gab indessen davon abweichende Resultate.

Das Salz ist weiss, geruchlos, von scharfem, salzigem Geschmack, löslich in kaltem und heissem Wasser, und wird durch Alkohol zersetzt in jodsaures Natron und Jodnatrium. Es efflorescirt an der Luft, wird durch Hitze leicht zersetzt, indem zuerst viel Wasser, später Sauerstoff mit einer Spur Jod weggeht. Die gegen Pflanzenfarben ganz neutrale Auflösung wird durch essigsaures Bleioxyd citrongelb durch salpetersaures Silberoxyd gelblich und durch salpetersaures Quecksilberoxyd schön hellgelb gefällt. Es bringt in einer Stärkeauflösung keine Veränderung hervor, wird aber augenblicklich durch Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure, unter Fällung von Jod, zersetzt. Von ersterer Säure wird es ganz in Chlornatrium verwandelt.

Bei der Bildung dieses Salzes aus Jod und Aetznatron beobachtete man, dass sich beim freiwilligen Verdampfen der Auflösung lange, prismatische Krystalle von jodsaurem Natron absetzten, die sich bei längerem Stehen wieder auflösten und durch das neue Salz ersetzt wurden.

Man erhält die neue Verbindung ebenfalls, wenn man eine gesättigte Auflösung von Jodnatrium mit Krystallen von jodsaurem Natron einige Tage in Berührung lässt. Die Krystalle lösen sich alsdann auf, und an ihrer Stelle bilden sich die des neuen Salzes.

Die Formel $Na_5 J_{10} O_{12} + 38 H_2 O$ stimmte am besten mit den analytischen Resultaten, wornach es, als eine Verbindung von Jodnatrium mit jodsaurem Natron betrachtet, auch durch $3 Na J_2 + 2 (Na O, J_2 O_5) + 38 H_2 O$ ausgedrückt werden kann. *(Ann. der Chem. und Pharm. XXXVII. p.* 202 — 203.)

Einwirkung der Salpetersäure auf chlorsaures, jodsaures und bromsaures Kali und Natron, von PENNY.

Um die Einwirkung der Salpetersäure auf chlorsaures Kali zu untersuchen, wurde ein bekanntes Gewicht des Salzes in einer Retorte mit einer gemessenen Quantität der Säure gemischt und das Gemische im Sandbade erwärmt; sobald als es warm wird, entwickelt sich ein Gemenge von Chlor- und Sauerstoffgas und das chlorsaure Salz verschwindet nach und nach. Die Auflösung wurde dann zur Trockene verdampft. Der Salzrückstand war ein Gemenge von überchlorsaurem und salpetersaurem Kali, in dem Verhältniss von 3 At. des letzteren auf 1 At. des ersteren.

Das Verhalten der Salpetersäure gegen chlorsaures Kali ist demnach verschieden von dem der Schwefelsäure gegen dasselbe Salz. Mit Salpetersäure zersetzt sich das Salz ruhig, indem sich Chlor und Sauerstoff unverbunden abscheiden, während durch Schwefelsäure diese Gase im verbundenen Zustande, als chlorige Säure, sich entwickeln. Zur Darstellung von überchlorsaurem Kali ist die Salpetersäure desshalb vorzuziehen.

Chlorsaures Natron verhält sich gegen Salpetersäure ebenso, wie das Kalisalz; es entwickelt sich ein Gemenge von Chlor- und Sauerstoffgas und aus je 4 At. chlorsaurem Natron entstehen 3 At. salpetersaures und 1 At. überchlorsaures Salz. Das überchlorsaure Natron ist leicht löslich, bildet kleine, rhombische Krystalle, wird durch Hitze leicht zersetzt, durch Salzsäure aber nicht angegriffen; es zerfliesst an der Luft.

Jodsaures Kali oder Natron verhalten sich gegen Salpetersäure ganz anders, als chlorsaure Salze. Kocht man jodsaures Kali einige Zeit mit einem Ueberschuss von Salpetersäure, so wird es in Kali und Jodsäure zersetzt, indem ersteres sich mit Salpetersäure verbindet und Jodsäure in kleinen, harten, durchsichtigen Krystallen niederfällt. Verdampft man dann die saure, die Jodsäure enthaltende Salpeterlösung, so tritt eine Reaction ein, indem die Jodsäure die Hälfte des Salpeters zersetzt, Salpetersäure in Freiheit setzt und sich mit dem Kali zu zweifach jodsaurem Kali vereinigt. Diese Zersetzung ist vollständig, wenn das Gemenge trocken ist; es besteht dann aus salpetersaurem und zweifach jodsaurem Kali. Erhitzt man weiter, so tritt wieder Zersetzung ein, indem die Jodsäure alle Salpetersäure austreibt, die sich als salpetrige Säure und Sauerstoffgas entwickelt und es bleibt neutrales, jodsaures Kali zurück. Durch Zusatz von neuer Salpetersäure zu diesem jodsauren Salze lassen sich, bei geeigneter Temperatur, dieselben Veränderungen wieder hervorrufen.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf jodsaures Natron wurde ein zweifach jodsaures Salz und bei Zusatz von einem beträchtlichen Ueberschuss

an Salpetersäure zu einer Auflösung des neutralen Salzes ein dreifach jodsaures Natron erhalten. Beide Salze sind wasserfrei. Das zweifach jodsaure Kali enthält 1 At. Wasser.

Jodsaures Natron krystallisirt, je nach der Concentration der Auflösung, mit einem verschiedenen Wassergehalt. Aus einer heissen concentrirten Auflösung fällt das Salz in nadelförmigen Büscheln nieder, und diese Krystalle enthalten 2 At. Wasser. Ist die Auflösung verdünnt, so erhält man lange vierseitige Prismen, welche 6 At. Wasser enthalten. Verdampft eine Auflösung von jodsaurem Natron freiwillig, so entstehen grosse, unregelmässige Prismen, mit 10 At. Wasser, welche an der Luft rasch verwittern, unter Verlust von 8 At. Wasser.

Bromsaures Kali zeigt gegen Salpetersäure ebenfalls ein anderes Verhalten, als das chlorsaure Salz. Es entsteht hierbei weder überbromsaures noch doppelt-bromsaures Kali, sondern nur Salpeter. Die Salpetersäure scheidet alle Bromsäure ab, welche in dem Moment ihres Freiwerdens in Brom und Sauerstoff zerfällt. *(Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXVII. p. 203—206.)*

Ueber die bromsauren Salze, von Rammelsberg.

Bromsaures Kali ist in 15,2 Th. Wasser von 15° C. auflöslich. Der Gehalt des Salzes an Bromsäure lässt sich nicht durch Silbersalze bestimmen. (S. bromsaures Silberoxyd.) Durch Zersetzung mit Schwefelsäure lieferten 100 Th. bromsaures Kali 53,2 Proc. schwefelsaures = 28,765 Proc. reines Kali, während die Rechnung 28,52 erfordert.

Bromsaures Natron krystallisirt sehr leicht; die Grundgestalt ist das Tetraëder; es löst sich in 2,7 Th. Wasser von 15° C., und ist wasserfrei.

Bromsaures Ammoniak erhält man entweder direct oder durch Zersetzung von bromsaurem Baryt mittelst kohlensaurem Ammoniak. Beim Verdampfen der Auflösung schiesst es in weissen Körnern, die wahrscheinlich Würfelform haben, an. Sie sind durch ihre leichte Zersetzbarkeit ausgezeichnet. Bei gelindem Erhitzen verpuffen sie; allein es bedarf nicht einmal des Erhitzens, denn das Salz zersetzt sich nach kurzer Zeit von selbst unter heftiger Detonation.

Bromsaure Baryterde in dünnen anscheinend rechtwinkligen 4seitigen Prismen, mit Abstumpfungen der Kanten, wurden durch Sättigen von Barytwasser mit Brom orhalten. Es enthält Krystallwasser, wovon es aber durch Liegen über Schwefelsäure nichts verliert.

Es besteht aus:

	I.	II.		
Baryterde	37,76	37,557	1	= 37,559
Bromsäure		58,032	1	= 58,026
Wasser		4,411	1	= 4,415
		100.		100.

Das Wasser entweicht erst jenseits 200° vollständig.

Beim Erhitzen verwandelt sich die bromsaure Baryterde unter lebhafter Licht- und Wärmeentwicklung in Brombaryum, und entwickelt ziemlich stürmisch das Sauerstoffgas, fast in dem Grade wie das Kalisalz.

Der bromsaure Baryt ist in 24 Th. Wasser von 100° und in 130 Th. von mittlerer Temperatur auflöslich. Von Chlorwasserstoffsäure und von concentrirter Schwefelsäure wird er unter Abscheidung von Brom zersetzt.

Bromsaure Strontianerde. Durch Auflösen von kohlensaurer Strontianerde in Bromsäure und Abdampfen erhält man sie in kleinen glänzenden, scharf ausgebildeten Krystallen. Es sind rhombische Prismen, mit Winkeln von 98° 40′ und 81° 20′, und mit Abstumpfungsflächen der beiderlei Seitenkanten. Sie sind in 3 Th. Wasser von mittlerer Temperatur auflöslich, und verlieren über Schwefelsäure im Vacuum nichts an Gewicht. Dennoch enthalten sie Krystallwasser, welches durch Erwärmen bis auf 120° vollkommen entweicht. Sie bestehen aus:

Strontianerde	28,824	1	28,92
Bromsäure	66,186	1	65,60
Wasser	4,990	1	5,48
	100.		100.

Bromsaure Kalkerde aus kohlensaurem Kalk und Bromsäure bereitet, schiesst aus der syrupdicken Auflösung in kleinen scharfzugespitzten Prismen an, welche weder über Schwefelsäure im Vacuum noch unterhalb 100° etwas von ihrem Krystallwasser abgeben, welches erst bei 180° vollständig entweicht. Sie lösen sich in 1,1 Th. Wasser von mittlerer Temperatur auf.

Kalkerde	18,092	1	18,29
Bromsäure	75,939	1	75,93
Wasser	5,969	1	5,78
	100.		100.

Die wasserfreie Verbindung entwickelt beim Erhitzen einen lebhaften Strom Sauerstoffgas, zu einer lockeren weissen Masse von Bromcalcium aufschwellend.

Bromsaure Talkerde erhält man durch Auflösen von kohlensaurer Talkerde in Bromsäure und Abdampfen in regulären Octaëdern. Sie sind in 1,4 Th. Wasser von mittlerer Temperatur auflöslich, und enthalten viel Kry-

stallwasser, so dass sie an der Luft, so wie über Schwefelsäure im Vacuum verwittern, und bei höherer Temperatur in diesem Krystallwasser schmelzen. Erst jenseits 200° entweicht dasselbe vollständig, nahe dem Punkte, wobei das Salz anfängt sich zu zersetzen.

Talkerde	10,56	1	10,71
Bromsäure	60,41	1	61,30
Wasser	29,03	6	27,99
	100.		100.

Beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen zersetzt sich das Salz, nachdem das Wasser fortgegangen ist, in reine Talkerde und freiwerdendes Brom und Sauerstoffgas. Ein Versuch lieferte 10,48 p. c. Rückstand.

Die bromsaure Talkerde bildet keine Doppelsalze, weder mit bromsaurem Kali noch mit bromsaurem Natron.

Bromsaures Zinkoxyd, auf gleiche Art wie das vorige dargestellt, erhält man in Krystallen, welche ebenfalls 6 At. Wasser enthalten, und daher auch reguläre Octaëder bilden, zu denen die Flächen des Würfels hinzutreten. Sie sind in gleichen Theilen Wasser auflöslich. An der Luft sind sie unveränderlich. Im luftleeren Raum über Schwefelsäure verwittern sie; über 100° erhitzt, schmelzen sie im Krystallwasser, dessen ganze Menge jedoch erst bei 200° entweicht, bei welcher Temperatur sie sich aber zugleich plötzlich zersetzen.

Zinkoxyd	16,44	1	18,94
Bromsäure	58,31	1	55,65
Wasser	25,25	6	25,41
	100.		100.

Bromsaures Zinkoxyd-Ammoniak. Bromsaures Zinkoxyd wird von etwas Ammoniak zersetzt, von einem Ueberschuss indess vollständig aufgelöst. Aus dieser Auflösung erhält man durch freiwilliges Verdunsten, am besten unter einer Glocke über Kali oder Kalk, kleine prismatische Krystalle, welche an der Luft feucht werden, Brom entwickeln und gelb werden. Sie können nicht durch Zusatz von Alkohol zu der ammoniakalischen Flüssigkeit erhalten werden, denn es entstand dadurch ein reichlicher Niederschlag von bromfreiem Zinkoxydhydrat. Vom Wasser werden sie so zersetzt, dass sich bromsaures Ammoniak auflöst und Zinkoxydhydrat abscheidet; haben sie aber durch längeres Liegen an der Luft eine theilweise Zersetzung erlitten, so findet man in der Flüssigkeit ausser Zink auch Bromwasserstoffsäure.

Bei gelindem Erhitzen zersetzt sich die Verbindung zischend, indem sie, gleich einer Rakete, hin und her fährt; dabei bemerkt man freies Brom, wahrscheinlich neben Stickgas und Wasser.

Zinkoxyd	19,408	1	19,86
Bromsäure	57,002	1	58,35
Ammoniak	8,516	1	8,47
Wasser	15,074	3	13,32
	100.		100.

Bromsaures Kupferoxyd. Durch Auflösen von kohlensaurem Kupferoxyd in Bromsäure erhält man eine Solution, welche wegen Leichtlöslichkeit des Salzes schwierig krystallisirt, daher die Krystalle nicht gut erkannt werden können. Sie besitzen eine hell bläulichgrüne Farbe, enthalten viel Krystallwasser, wesshalb sie, zwar nicht an der Luft, wohl aber über Schwefelsäure im Vacuum zu einem grünlichweissen Pulver verwittern.

Kupferoxyd	19,93	19,73	1	19,55
Bromsäure		56,06	1	58,29
Wasser			5	22,16
				100.

Was die Quantität des Rückstandes betrifft, welchen dieses Salz beim Erhitzen lässt, so müsste er, falls er reines Kupferoxyd wäre, 20 p. c. ausmachen. Indessen erhielt man in einem Versuche 27,7, in einem zweiten 26,25 p. c., in einem dritten 25,32 p. c. desselben. Dieser Ueberschuss rührt von einem Gehalt an Brom her, welches als basisches Kupferbromid darin enthalten zu sein scheint, da es von Wasser nicht ausgezogen wird.

Bromsaures Kupferoxyd löst sich leicht in Ammoniak auf, und Alkohol schlägt aus der dunkelblauen Flüssigkeit ein Salz nieder, in Form von nadelförmigen Krystallen oder als krystallinisches Pulver von dunkelblauer Farbe. Diese Verbindung von bromsaurem Kupferoxyd und Ammoniak zersetzt sich an der Luft fast eben so leicht, wie die Zinkverbindung, indem sie dabei grün wird. Sie bildet in wenig Wasser leicht eine klare blaue Auflösung, welche durch mehr Wasser unter Abscheidung eines blaugrünen Niederschlags getrübt wird. Dieser Niederschlag enthält, nachdem man ihn etwas ausgewaschen hat, weder Bromsäure noch Ammoniak; er ist nichts als Kupferoxydhydrat, welches sich abscheidet, indem bromsaures Ammoniak gebildet und die Hälfte des Ammoniaks frei wird. Beim Erhitzen zersetzt sie sich mit Zischen und mit Feuererscheinung, wobei neben Brom, Ammoniak, Stickgas und Wasser auch der grösste Theil der Masse fortgerissen wird, so dass nur eine kleine Menge Kupferoxyd und Kupferbromid hinterbleibt.

	I.	II.		
Ammoniak	17,35	16,66	1	17,85
Kupferoxyd	22,07	22,84	1	20,63
Bromsäure			2	61,52
				100.

Bromsaures Silberoxyd erhält man leicht durch Fällung mittels eines bromsauren Alkali's. Es hat eine rein weisse Farbe, wird jedoch am Lichte bald grau. In Wasser ist es durchaus nicht unlöslich, so dass man sich der Silbersalze nicht zur quantitativen Bestimmung der Bromsäure bedienen kann.

Silberoxyd	49,73	1	49,54
Bromsäure	50,27	1	50,46
	100		100.

Beim Erhitzen zersetzt es sich in Bromsilber und Sauerstoffgas; geschieht das Erhitzen schnell, so pflegt diese Zersetzung mit einer Feuererscheinung und Detonation verbunden zu sein, wobei ein Theil des Bromsilbers als gelber Dampf sich verflüchtigt, und zugleich ein schwacher Bromgeruch bemerkt wird.

Bromsaures Silberoxyd-Ammoniak. Sättigt man Ammoniak in der Wärme mit bromsaurem Silberoxyd, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit farblose prismatische Krystalle der Ammoniakverbindung, welche vom Wasser in ihre Bestandtheile zersetzt werden. Auch an der Luft und sogar in verschlossenen Gefässen erleiden sie bald eine Zersetzung, indem sie feucht werden und eine gelbliche Farbe annehmen; es bilden sich nämlich Bromsilber, Wasser und Stickgas. Bei gelindem Erhitzen zersetzt sich dieses Salz plötzlich mit Zischen, wobei ein Theil gewöhnlich umhergeschleudert wird, und ein gelber Rückstand (Bromsilber) bleibt. Derselbe betrug 68,74 p. c. Die Formel $Ag\,O,\ Br_2\ O_5 + 2\,N_2\,H_6$ verlangt 69,36.

Bromsaures Bleioxyd. Concentrirte Auflösungen von Bleisalzen werden von bromsauren Salzen gefällt, verdünnte nicht. Beim Erkalten einer Auflösung von kohlensaurem Bleioxyd in Bromsäure erhält man das Salz in kleinen glänzenden Krystallen, welche mit denen des Strontiansalzes isomorph sind. Sie verändern sich an der Luft nicht, und lösen sich in 75 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur auf.

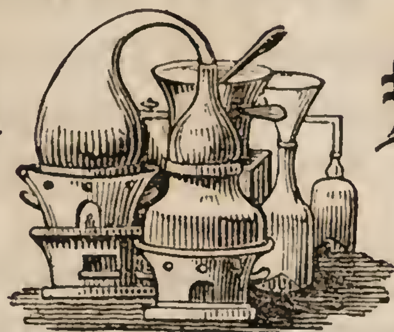
Sie enthalten Krystallwasser, verlieren aber nichts über Schwefelsäure im luftleeren Raum. Beim Erhitzen bis 180° fängt schon die Zersetzung an, es entwickelt sich Brom, während sich Bleisuperoxyd bildet; bei noch höherer Temperatur bemerkt man die Reduction dieses Superoxyds zu Mennige, und endlich zu Oxyd, doch geschieht die Zersetzung so heftig, dass ein Theil der Verbindung umhergeworfen wird, so dass es schwer ist, die Menge des Rückstandes mit Genauigkeit zu bestimmen. Dieser Rückstand (in einem Versuche 48,27 p. c. ausmachend) enthält aber auch Bromblei; denn er wird von Salpetersäure unter Bromentwicklung aufgelöst, und Silbersalze fällen Bromsilber heraus.

Bleioxyd	46,39	1	46,71
Bromsäure		1	49,52
Wasser		1	77
			100.

(*Pogg. Ann. LII. p.* 84 — 97).

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



24. April 1841. №. 17.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber die Darstellung der Bromsäure, von Rammelsberg.

Was das bromsaure Kali betrifft, dessen man zur Darstellung der Säure bedarf, so erhält man dasselbe am besten durch unmittelbare Sättigung des Broms durch Kali. Balard hat aber beobachtet, dass, so lange kein Ueberschuss von Brom hinzukommt, die gelbliche Flüssigkeit das Vermögen zu bleichen besitzt, woraus er schliesst, dass unterbromigsaures Kali gebildet sei, welches sich später in bromsaures Kali verwandelt. Bei Anwendung einer mässig concentrirten Kaliauflösung scheidet sich alles bromsaure Salz vollkommen ab, so dass man beim Abdampfen der Flüssigkeit nur Krystalle von Bromkalium erhält. Man kann nun aus dem bromsauren Kali unmittelbar die Bromsäure durch Kieselfluorwasserstoffsäure abscheiden, indessen lässt sich diese Methode durchaus nicht empfehlen. Es ist schon fast unmöglich, den Punkt der Zersetzung zu treffen, da das Kieselfluorkalium in der Flüss. kaum zu bemerken ist; will man die überschüssige Kieselfluorwasserstoffsäure durch Abdampfen entfernen, so gelingt dies, selbst bei einem Zusatz von Kieselsäure, nur unvollkommen, jedenfalls bleibt etwas Kieselfluorkalium aufgelöst. Hat man aber zur Abscheidung der Kieselfluorwasserstoffsäure einen kleinen Ueberschuss von bromsaurem Kali genommen, und versucht, denselben nach Löwig's Vorschrift durch Zusatz von Weingeist und Erwärmen abzuscheiden, so zerlegt sich der grösste Theil der Säure, es wird Brom frei, und der Alkohol ist zu Essigsäure oxydirt.

Die beste Methode unstreitig ist die von Balard angegebene, nämlich die Zersetzung des bromsauren Baryts durch Schwefelsäure.

Auf 100 Th. bromsaures Kali nimmt man 74 Th. krystallisirtes Chlorbaryum, löst beide für sich in kochendem Wasser auf und vermischt die gesättigten Auflösungen. Besser noch als Chlorbaryum ist jedoch essigsaurer Baryt, weil dabei die Gegenwart des Chlors vermieden, auch das essigsaure Kali vollständiger vom bromsauren Baryt durch Auswaschen zu trennen ist. Auf 10 Th. bromsaures Kali kann man 8 Th. trocknen essigsauren Baryt nehmen.

Der in kleinen Krystallen erhaltene bromsaure Baryt wird möglichst fein gepulvert; 100 Th. desselben erfordern 24 Th. zweites Schwefelsäurehydrat, welches man zuvor mit der 10fachen Menge Wassers verdünnt hat. Das Ganze wird längere Zeit unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen; man kann auch gelinde Digestionswärme anwenden, doch wird, wenn die Temperatur etwas höher steigt, leicht ein Theil Bromsäure zersetzt.

Es ist nie gelungen, das Barytsalz vollständig zu zersetzen, obgleich es möglichst fein gepulvert und mit der Säure hinreichend lange in Berührung war. Immer war die erhaltene Bromsäure schwefelsäurehaltig, und musste deshalb mit Barytwasser, so lange noch ein Niederschlag entstand, versetzt werden. Die concentrirte Auflösung der Bromsäure giesst man klar ab; denn beim Filtriren durch Papier färbt sie sich gelb, und zersetzt sich zum Theil unter Entwicklung von Brom. Um den bromsauren Baryt, welcher in dem schwefelsauren Baryt enthalten war, nicht zu verlieren, wurde er von Neuem mit Schwefelsäure behandelt und die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk gesättigt, wobei der grösste Theil der Schwefelsäure abgeschieden wurde, und der Rest sich als Gips beim Verdampfen absetzte. Die Auflösung des bromsauren Kalks kann man alsdann durch kohlensaures Kali zerlegen, um wieder bromsaures Kali zu erhalten.

Da bei der Darstellung des bromsauren Kali's aus Kali und Brom nur $\frac{1}{6}$ des letzteren dazu verwendet wird, und es sehr umständlich ist, aus Bromkalium erst wieder das Brom zu gewinnen, und dies von Neuem mit Kali zu behandeln, so versuchte der Verf., statt des Broms Chlorbrom anzuwenden, welches, wenn es sich dem Chlorjod ähnlich verhält, nur bromsaures Kali und Chlorkalium liefern musste.

Man darf die Darstellung des Chlorbroms nicht bei einer Temperatur unter 5° C. vornehmen, weil sonst das sich ausscheidende Hydrat die Leitungsröhre verstopft und die ganze Flüssigkeit zum Gestehen bringt. Nachdem das Brom kein Chlor mehr absorbirte, wurde die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali gesättigt und von dem durch gelindes Verdampfen angeschossenen bromsauren Kali getrennt. Die nächste Krystallisation enthielt jedoch eine so ansehnliche Menge Bromkalium, dass es nicht zweckmässig erscheint, auf diese Weise Brom in Bromsäure zu verwandeln.

BALARD's Versuche zeigen, dass die elektro-chemische Differenz zwischen Brom und Sauerstoff so gering ist, dass eine Verbindung beider Körper nur sehr schwer erfolgt. Ausserdem weiss man, dass die Bromsäure mit noch grösserer Leichtigkeit als selbst die Chlorsäure sich zersetzt, und in dieser Hinsicht sich weit von der Jodsäure entfernt. Es war daher wenig Hoffnung vorhanden, eine Ueberbromsäure zu erhalten.

Bromsaures Kali wurde langsam und mässig erhitzt, um zu sehen, ob es sich bei dieser Gelegenheit dem chlorsauren Kali ähnlich verhalte. Allein sobald die Temperatur einen gewissen Punkt erreicht und die Entwicklung von Sauerstoffgas eben begonnen hatte, fing das Salz plötzlich an einer Stelle an, dunkel zu erglühen, und dieses Glühen setzte sich durch die ganze Masse fort, während das Sauerstoffgas mit der grössten Heftigkeit sich entwickelte; das Gewicht des halb geschmolzenen Rückstandes und sein Verhalten zu Reagentien zeigten bald, dass er nur aus Bromkalium bestand.

Erhitzt man ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Bromkalium bis zum Schmelzen, so bildet sich keine Oxydationsstufe des Broms.

Wenn man bromsaures Kali in Wasser auflöst, und durch die Auflösg. Chlorgas leitet, so erfolgt keine andere Zersetzung, als dass anfangs etwas Brom frei wird und die Flüssigkeit sich gelb färbt; dies ist jedoch nur in einem geringen Grade der Fall; beim Verdampfen der Flüssigkeit erhält man das bromsaure Kali wieder. Auch ist das Resultat kein anderes, wenn man die Flüssigkeit während des Hindurchleitens von Chlor erhitzt, oder wenn man zuvor kaustisches Kali hinzusetzt.

Bromsäure zersetzt sich beim Erhitzen, und zwar schon bei 100°, in Brom und Sauerstoffgas. Dabei wird, wie wiederholte Versuche gelehrt haben, weder ein Theil der Säure unzersetzt verflüchtigt, noch findet sich in dem Rückstande, wenn man die Destillation nach einiger Zeit unterbricht, etwas anderes als Bromsäure.

Ueberjodsaures Kali zersetzt die Auflösung von Bromkalium nicht.

Quecksilberbromid und unterchlorigsaures Natron geben einen Niederschlag von Quecksilberoxychlorid, wenigstens besitzt er ganz die Farbe dieser Verbindung.

Bromsaure Baryterde, Strontian- und Kalkerde zerfallen in der Hitze sogleich in Sauerstoff und Bromür, während die entsprechenden jodsauren Salze dabei überjodsaure Salze bilden.

Vermischt man Bromsäure mit Uebermangansäure (welche durch Zersetzung von mangansaurem Baryt mittels Schwefelsäure dargestellt war), so findet keine Einwirkung statt, auch nicht beim Sättigen des Gemisches mit kohlens. Alkali; erst beim Abdampfen entfärbte es sich unter Abscheidung von Manganoxyd, und zuletzt schoss broms. Natron an. *(POGG. Ann. LII. p. 79—84.)*

Ueber Mellithsäure (Honigsteinsäure) und die Zersetzungsprodukte des mellithsauren Ammoniaks in der Hitze, von Wöhler.

Mellithsäure. Die Zersetzung des Honigsteins geschieht bekanntlich am besten mit kohlensaurem Ammoniak. Selbst ganze Krystalle lösen sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Entwicklung von Kohlensäure und Zurücklassung von Thonerde, im Ammoniaksalz auf. Diese Thonerde behält indessen nach dem Auswaschen und Trocknen kohlensaures Ammoniak in Verbindung zurück; sie enthält ausserdem eine kleine Menge durch das Ammoniaksalz nicht ausziehbarer Mellithsäure, ohne Zweifel in Gestalt eines sehr basischen Salzes. Löst man sie in Salpetersäure auf und lässt die gesättigte, durch gelinde Abdampfung concentrirte Lösung einige Tage stehen, so setzen sich daraus sehr kleine, aber sehr scharfe und glänzende, theils farblose, theils gelblich gefärbte Krystalle ab, die in Wasser ganz unlöslich sind. Sie enthalten keine Salpetersäure; beim Erhitzen verhalten sie sich vollkommen wie mellithsaure Thonerde. Die Analyse und die nähere Betrachtung ihrer Form zeigte, dass sie in der That nichts anderes sind, als wieder gebildeter Honigstein $= Al_2 O_3 + 3 C_4 O_3 + 18 H_2 O$.

Das mellithsaure Ammoniak verliert schon beim Kochen seiner Auflösung Ammoniak und verwandelt sich in ein saures Salz. Hat man daher den Honigstein in der Siedhitze mit kohlensaurem Ammoniak zersetzt, so geschieht es leicht, dass die Auflösung saures Salz und dieses dann Thonerde aufgelöst enthält, die bei der Darstellung des Blei- oder Silbersalzes in diese mit übergeht. Bei der Abscheidung aus diesen wird die Säure dann thonerdehaltig, was man um so eher übersieht, da sie dann besser zu krystallisiren scheint. Bei der Analyse gab sie in diesem unreinen Zustande fast doppelt so viel Wasser, als die reine Säure. Man muss daher bei der Darstellung des Ammoniaksalzes dieses vor Allem thonerdefrei zu erhalten suchen, was man dadurch erreicht, dass man seine Auflösung, zur Entfernung des überschüssigen kohlensauren Ammoniaks, längere Zeit im Sieden erhält, dann wieder mit kaustischem Ammoniak sättigt, von der Thonerde abfiltrirt, das Salz krystallisiren lässt und durch wiederholtes Umkrystallisiren, jedenfalls unter neuem Zusatz von Ammoniak, reinigt. — Das saure Ammoniaksalz ist viel leichter löslich, als das neutrale; mischt man zu seiner concentrirten Lösung Ammoniak, so gesteht sie zu einem krystallinischen Magma von neutralem Salz.

Zur Isolirung der Säure bereitet man sich das Blei- oder das Silbersalz. Ersteres zersetzt man durch Schwefelwasserstoff, letzteres durch Chlorwasserstoffsäure, deren Ueberschuss sich von der Mellithsäure abdunsten lässt. Sie ist sehr leicht löslich und krystallisirt erst in sehr concentrirter Lösung in

Gestalt einer aus sehr feinen Krystallnadeln verwebten, seidenglänzenden Masse. Sie ist luftbeständig, schmeckt stark sauer, schmilzt beim Erhitzen und verbrennt an der Luft mit leuchtender, russender Flamme, unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs und Zurücklassung von viel Kohle, die zuletzt ohne Rückstand verschwindet. In einem Destillationsgefässe erhitzt, verflüchtigt sich ein Theil unzersetzt, das meiste aber wird zerstört.

Die krystallisirte Mellithsäure verliert beim Erhitzen bis gegen 200° kein Wasser. Sie enthält aber, wie die Analyse zeigte, 1 At. oder 15,66 p. c. basisches Wasser; sie ist also $H_2O + C_4O_3$.

C	42,38	4	305,74	42,58
H	41,24	3	300,00	41,76
Aq	16,38	1	112,48	15,66
	100,00		718,22	100,00

W. hat früher angegeben, dass aus der Auflösung des neutralen mellithsauren Kali's durch Salpetersäure ein sehr schwer lösliches saures Salz gefällt werde, welches in unsymmetrischen sechsseitigen Prismen, an den Enden mit einer auf zwei Flächen des Prisma's gerade aufgesetzten Zuschärfung, krystallisirt erhalten werden könne. Es fand sich, dass dieses Salz keineswegs das eigentliche saure Salz, sondern eine constante Verbindung desselben mit einer bestimmten Proportion salpetersauren Kali's ist. Mit Schwefelsäure entwickelt es Dämpfe von Salpetersäure, beim Erhitzen bläht es sich ausserordentlich auf, indem es dabei, unabhängig vom Luftzutritt, ein Verglimmen zeigt. Bei 150° getrocknet, verlor es, ohne zu zerfallen, 7 p. c. Wasser.

In drei Versuchen gab es 30,7 — 30,8 — 29,7 p. c. Kali. Mit Kupferoxyd verbrannt, gaben zwei Analysen 25,338 und 25,279 Kohlensäure und 11,38 und 12,25 Wasser.

Seine Zusammensetzung kann also durch die Formel $KO, N_2O_5 + 4(KO\overline{M} + H_2O\overline{M}) + 6H_2O$ ausgedrückt werden.

Das eigentliche zweifach-mellithsaure Kali ist ein Salz von ganz anderer Beschaffenheit. Es ist viel leichter löslich, als das eben beschriebene, und bildet ansehnlich grosse, durchsichtige Krystalle, die geschoben vierseitige Prismen sind mit Abstumpfungen, und zuweilen auch Zuschärfungen der scharfen Seitenkanten und Abstumpfungen der Endkanten. Beim gelinden Erwärmen verliert es Wasser und wird milchweiss, ohne zu zerfallen. Aus seiner Auflösung wird durch Salpetersäure das salpeterhaltige Salz gefällt.

100 Theile dieses Salzes, bis zu 180° erhitzt, gaben 17,93 Wasser. Die Analyse ergab 23,90 Kali, 50,06 Säure, 23,85 Wasser. Also $KaO, 2\overline{M}, 5$ aq.

In der Wärme gehen daraus $\frac{4}{5}$ des Wassers weg, und es bleibt 1 At.

zurück, das sich erst bei der Zerstörung der Säure zeigt; das Salz ist also $(KO, \overline{M} + H_2O, \overline{M}) + 4 H_2O$.

Verhalten des mellithsauren Ammoniaks in höherer Temperatur. Bis zu 150° erhitzt, verliert dasselbe viel Ammoniak und Wasser, und verwandelt sich in zwei neue, stickstoffhaltige organische Körper, von denen der eine wenigstens entschieden eine Säure ist und als saures Ammoniaksalz mit dem andern, der in Wasser ganz unlöslich ist, gemengt zurückbleibt. Es ist dies das erste Beispiel der Erzeugung einer stickstoffhaltigen organischen Säure aus dem Ammoniaksalze einer stickstofffreien.

Diese Umwandlung ist sehr leicht zu bewirken in einem Oelbade, worin man das fein geriebene Salz, auf einer Porcellanschale dünn ausgebreitet, mehrere Stunden lang und unter öfterem Umrühren, in einer Temperatur zwischen 150° und 160° erhält, oder so lange, als es noch nach Ammoniak riecht. Die Ammoniakentbindung beginnt schon bei 100°. Uebersteigt die Temperatur 160°, so entstehen secundäre Produkte. Es ist auffallend, jedoch leicht erklärbar, dass eine concentrirte Auflösung von mellithsaurem Ammoniak, in einer zugeschmolzenen starken Glasröhre mehrere Stunden lang selbst bis zu 200° erhitzt, durchaus keine Veränderung erleidet.

Nach beendigter Zersetzung ist das Salz in ein blassgelbliches Pulver umgeändert. Von Wasser wird es in zweierlei Substanzen zerlegt, in einen weissen Körper, der ungelöst zurückbleibt, und in ein Ammoniaksalz, das sich auflöst. Man bringt die Masse auf ein Filtrum, lässt die Lösung abfliessen und wäscht dann den weissen Körper (Paramid) mit kaltem W. aus, bis das durchlaufende nicht mehr sauer reagirt. Die erhaltene Auflösung wird zur Trockne verdunstet, wobei das neue Ammoniaksalz (euchronsaures Ammon.) in Gestalt einer weissen, kaum krystallinischen Masse zurückbleibt.

Das Paramid bildet im trocknen Zustande eine weisse, ziemlich hart zusammengebackene Masse. An der Luft wird es allmählig gelblich, wahrscheinlich durch Einwirkung von Ammoniak. Es ist vollkommen geschmack- und geruchlos. Mit Wasser gerieben, sieht es genau wie mit Wasser zerriebener weisser Thon aus, auch riecht es dann wie befeuchteter Thon. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Salpetersäure und selbst in Königswasser. Von heisser Schwefelsäure wird es aufgelöst, von Wasser wird es daraus wieder unverändert gefällt. Bei 200° verändert es sich nicht, es verliert kein Wasser. Beim stärkeren Erhitzen verkohlt es sich, entwickelt Cyanammonium und bildet ein Sublimat, welches theils tief blaugrün und halb geschmolzen ist, theils aus schwefelgelben Krystallnadeln besteht, die durch einen sehr bittern Geschmack ausgezeichnet sind. War bei der Bildung des Paramids die Temperatur zu hoch gestiegen, so erhält es nachher von diesem

bitteren Körper eingemengt, der sich nicht mit Sicherheit davon trennen lässt.

Mit vielem Wasser Tage lang gekocht, löst sich das Paramid nach und nach auf. Die Auflösung ist sauer und hinterlässt nach dem Verdunsten ein neu gebildetes Ammoniaksalz. Diese Umwandlung geht mit der grössten Leichtigkeit vor sich, wenn man Wasser bei einer Temperatur von ungefähr 200° in einem zugeschmolzenen Glasrohre auf das Paramid einwirken lässt. Man erhält eine sehr saure Auflösung, die nichts anderes enthält, als saures mellithsaures Ammoniak.

Zusammensetzung:

	I.	II.	III.		
C	50,48	51,37	51,65	8	50,916
H	1,54	1,93	1,49	2	1,039
N				2	14,740
O				4	33,305
					100,000

Bei der Einwirkung von Wasser treten zu 1 At. Paramid die Elemente von 2 At. Wasser und bilden damit 1 Aeq. Ammoniak und 2 At. Mellithsäure. Dies geschieht jedoch nur mit Wasser von 200°. Bei 100° geht diese Umwandlung nicht allein sehr langsam, sondern auch nur partiell vor sich, und es bildet sich zugleich euchronsaures Ammoniak, welches sich dann bei dieser Temperatur unverändert erhält. Uebergiesst man Pulver von Paramid mit Kali oder Ammoniak, so verändert es sogleich sein Ansehen, es wird voluminös, flockig und löst sich dann bei Zusatz von Wasser auf. Aus dieser Auflösung wird durch Salzsäure, wenn man sie sogleich zumischt, unter milchiger Trübung der Flüssigkeit, ein weisses, unkrystallinisches Pulver gefällt, welches unverändertes Paramid löst. Lässt man aber die Auflösung in Kali eine Zeit lang stehen, so fängt sie an Ammoniak zu entwickeln und von Säuren wird sie dann nicht mehr getrübt. Dagegen zeigt sie nun die eigenthümlichen Reactionen der Euchronsäure. Aber auch diese gehen bald vorüber, und dann findet man in der Auflösung nur Mellithsäure. In der Wärme geht diese Umwandlung augenblicklich vor sich. Bei Anwendung von Ammoniak jedoch scheint die Verwandlung in Mellithsäure nur partiell vor sich zu gehen und ein Theil des euchronsauren Ammoniaks sich unverändert zu erhalten. — Mit der so wieder gebildeten Mellithsäure wurde das krystallisirte Ammoniaksalz und das Silbersalz dargestellt, letzteres analysirt und die Säure daraus abgeschieden.

Es war möglich, dass das Paramid gebundenes Wasser enthielt, dass es also eigentlich ein wasserstofffreier Körper wäre $= C_8 N_2 O_3 + H_2 O$. Zur Beantwortung dieser Frage wurde in sehr verdünntes kaustisches Ammo-

niak Paramid, um die Bildung von Euchronsäure möglichst zu verhüten, auf einmal in grossem Ueberschuss geschüttet, die Auflösung von dem Ungelösten abfiltrirt und mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Es entstand ein sehr voluminöser, schleimiger Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen gelbliche Stücke bildete. Bei 150° getrocknet, wurde diese Verbindung rein gelb und gab nach dem Verbrennen 51,22 p. c. Silber = 55,01 Silberoxyd. Dies giebt für das Paramid das Atomgewicht = 1187 (das berechnete = 1201). Wäre 1 Atom Wasser weggegangen, so würde das Atomgewicht zu 1088,5 ausgefallen sein.

Wird die Silberverbindung bis zu 200° erhitzt, so wird sie rein braun, verliert noch an Gewicht, es geht aber kein Wasser, sondern Ammoniak weg. Sie hinterlässt dann 52,74 p. c. Silber. Erhitzt man sie bis zum Glühen, so zersetzt sie sich ganz ruhig, indem sie sich schwärzt und Blausäure entwickelt.

Euchronsäure. Das oben erwähnte Salz ist saures euchronsaures Ammoniak. War die Zersetzung nicht vollständig, so enthält es saures mellithsaures Ammoniak; war die Temperatur höher gestiegen, so ist es gelb und enthält den gelben bitteren Körper. Es setzt sich in kaum krystallinischen weissen Rinden ab, ist in kaltem Wasser nur wenig und nur sehr langsam löslich, und reagirt stark sauer.

Um die Säure daraus abzuscheiden, löst man es in der kleinsten nöthigen Menge siedenden Wassers auf und vermischt diese Lösung, noch heiss, mit Salzsäure oder Salpetersäure. So wie sie um einige Grade abgekühlt ist, fängt die Säure an, sich in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers abzuscheiden; nach dem völligen Erkalten bleibt nur sehr wenig aufgelöst. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus siedend heissem Wasser; durch sehr langsames Erkalten dieser Lösung kann sie in kleinen, aber bestimmbaren Krystallen erhalten werden. Durch Essigsäure wird das Ammoniaksalz nicht zersetzt.

Die Euchronsäure krystallisirt in sehr niedrigen, geschoben vierseitigen Prismen, die mehrentheils auf eigenthümliche Weise zu Zwillingen verwachsen sind. Sie ist sehr schwer löslich, reagirt aber stark sauer und schmeckt ungefähr wie *Cremor tartari*. In der Wärme verlieren die Krystalle Wasser und werden undurchsichtig, ohne zu zerfallen. Sie scheint bei ungleichen Temperaturen gerade Bruchtheile vom ganzen Wassergehalte zu verlieren; zuweilen erhält man sie in gelblichen grössern Krystallen, die auch in der Form von den farblosen verschieden zu sein scheinen. Aber dann findet man stets Spuren von Ammoniak darin. Bei 200° verliert sie alles Wasser, welches sie ohne Zersetzung abgeben kann, nämlich 10,34—10,87 p. c.

Die berechnete Wassermenge, die sie bei 200° verliert, ist 10,49 p. c. und beträgt 2 Atome.

Sie lässt sich dann bis zu wenigstens 280° erhitzen, ohne weitere Veränderung. Weiter erhitzt, schmilzt sie unter Kochen und Zersetzung, indem sich, wie beim Paramid, Cyanammonium und ein tief grünes, bitter schmeckendes Sublimat bilden. In ihrer Auflösung in Wasser wird sie bei der Siedhitze nicht verändert, eben so wenig durch Salzsäure oder Salpeters. Erhitzt man aber krystallisirte Euchronsäure mit einer zu ihrer Auflösung lange nicht hinreichenden Menge Wassers in einem zugeschmolzenen Glasrohre bis zu 200°, so löst sie sich vollständig auf, ohne sich beim Erkalten abzusetzen; denn sie ist nun in saures mellithsaures Ammoniak verwandelt.

Unter allen bekannten organischen Körpern ist die Euchronsäure durch ihr merkwürdiges Verhalten zu metallischem Zink ausgezeichnet. Sie wird dadurch in einen tief blauen Körper umgeändert, der sich aus der aufgelösten Säure auf das Zink niederschlägt. Stellt man das blanke Metall in eine Auflösung von Euchronsäure, so färbt sich seine Oberfläche augenblicklich prächtig blau. Die Farbe ist so intensiv, dass sich die geringste Spur von Euchronsäure zu erkennen giebt, wenn man einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf blankes Zink bringt. Der blaue Körper löst sich nicht von selbst vom Metall ab, auch nicht, wenn man es in eine im Sieden befindliche Auflösung stellt. In diesem Falle nimmt der blaue Ueberzug nach und nach eine so intensive Farbe an, dass er schwarz aussieht, jedoch mit einem deutlichen Scheine ins Rothe, ungefähr wie Indigo. Taucht man nachher das Zink einen Augenblick in sehr verdünnte Salzsäure, so löst sich der blaue Körper ab; man kann ihn nun abfiltriren, auswaschen und trocknen. Er bildet eine schwarze Masse, die kein Zink enthält. Beim gelindesten Erwärmen, selbst auf Papier, wird er augenblicklich durch und durch weiss, und ist dann wieder in Euchronsäure verwandelt. Dieses Verhalten der Euchronsäure sieht demnach ganz wie ein Reductionsprocess aus, und der blaue Körper kann entweder eine niedrigere Oxydationsstufe des Radikals dieser Säure, oder ihr Radikal, Euchron, selbst sein. In Ammoniak, so wie in kaustischem Kali, löst es sich mit der prachtvollsten Purpurfarbe auf, die an Intensität und Schönheit die vom übermangansauren Kali oder vom Murexid noch zu übertreffen scheint. Aber in dieser Auflösung ist es in Berührung mit der Luft so leicht veränderlich, dass die Flüssigkeit sogleich anfängt, sich von der Oberfläche an zu entfärben, und dass es hinreicht, sie zu bewegen oder sie auszugiessen, um sie vollkommen farblos zu machen. — Lässt man Platin, in galvanischer Combination mit Zink, in eine Auflösung von Euchronsäure tauchen, so scheint die Bildung des Euchrons nicht vor

sich zu gehen; sie tritt aber augenblicklich ein und giebt sich durch die Purpurfarbe am Platin zu erkennen, sobald man die Säure mit Ammoniak sättigt.

Eine andere Bilduugsweise des Euchrons findet durch Eisenoxydulsalze statt. Vermischt man Eisenchlorürlösung mit aufgelöster freier Euchronsäure, so wird diese nicht verändert; fügt man aber dann ein Alkali hinzu, so entsteht ein voluminöser, tief veilchenblauer Niederschlag von grosser Schönheit der Farbe. Man kann ihn nicht unverändert abfiltriren; so wie er an die Luft kommt, nimmt er die Farbe von Eisenoxydhydrat an. In Salzsäure ist er ohne Farbe vollständig löslich, Manganchlorür und Zinnchlorür zeigen keine ähnliche Wirkung. W. hat bereits angeführt, dass das Paramid, in Alkalien aufgelöst, im ersten Augenblicke die Reactionen der Euchronsäure zeigt; es giebt mit Zink Purpur und mit Eisenchlorür die veilchenblaue Verbindung. Lässt man die Auflösung in Kali eine Zeit lang stehen oder erhitzt sie, so kommen diese Reactionen nicht mehr zum Vorschein; die aus dem Paramid anfänglich gebildete Euchronsäure ist dann, unter Ammoniakbildung, in Mellithsäure übergegangen.

Es ist hervorzuheben, dass sich bei der Bildung des Euchrons durch Einwirkung von Zink auf die siedende Lösung der Euchronsäure, ein Gas (Wasserstoffgas oder Ammoniakgas), jedoch in kaum bemerkbarer Menge, entwickelt. Dass es frei wird, ist gewiss nur eine secundäre Erscheinung, die vielleicht mit dem Umstande zusammenhängt, dass sich zugleich in der Flüssigkeit eine kleine Menge eines weissen Pulvers niederschlägt, welches mellithsaures Zinkoxyd zu sein scheint; wenigstens enthält es Zinkoxyd und riecht beim Erhitzen aromatisch, wie ein mellithsaures Salz.

Zur Bestimmung des Atomgewichts der Euchronsäure wurde das Silbersalz und das Bleisalz dargestellt.

Das Silbersalz ist ein blass schwefelgelbes, schweres Pulver, welches aus einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd durch freie Euchronsäure gefällt wird. Anfangs löst sich der Niederschlag beim Umschütteln wieder auf; aus einem solchen wieder klar gewordenen Gemische setzt sich aber dann das Silbersalz beim Erkalten ab. Es ist bemerkenswerth, dass sich dieses Salz nicht in Ammoniak auflöst; es wird aber dadurch verändert und farblos, und schlämmt sich dann so auf, dass beim Filtriren der grösste Theil durch das Papier geht. Vielleicht enthält es nun einen andern Körper; jedenfalls enthält es aber nach dieser Einwirkung des Ammoniaks noch Silber. Hat man zu einer siedend heissen Euchronsäurelösung nur so lange tropfenweise eine neutrale Silberlösung gemischt, als noch Trübung erfolgt, filtrirt dann und mischt zu der Flüssigkeit tropfenweise Ammoniak, so erhält man einen höchst voluminösen schleimigen Nie-

derschlag, der sich kaum abfiltriren lässt und beim Auswaschen, wobei das Wasser höchst langsam durchgeht, sich theilweise wieder auflöst. Es scheint dieselbe Verbindung zu sein. — Salzsäure scheidet aus dem euchronsauren Silber die Euchronsäure wieder mit allen ihren Eigenschaften ab. Beim Erhitzen zersetzt sich dieses Salz ruhig, unter Abscheidung von viel Kohle und Entwicklung eines mit bläulicher Flamme brennenden Gases, das anfänglich aromatisch, wie verbrennende Mellithsäure, nachher wie Cyansäure riecht. Nach Verbrennung der Kohle bleibt das Silber ziemlich fest zusammengesintert zurück.

Das bei 170° getrocknete Salz enthält 60,95 — 62,85 Ag O, 20,23 C, 0,189 H. Atomgew. der Säure 358.

Das Bleisalz wurde durch Vermischen einer siedend heissen Lösung von Euchronsäure mit einer verdünnten Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd erhalten. Das Salz setzt sich erst beim Erkalten in microscopischen gelben Krystallen ab, die ein lebhaft gelbes Pulver bilden. Wird die abgegossene Flüssigkeit bis zum starken Sieden erhitzt, so trübt sie sich und setzt einen schweren, weissen Niederschlag ab, der mellithsaures Bleioxyd ist. Das Bleioxyd wirkt also hier, wie die Alkalien. Das Salz verliert bei 160° 11,36 p. c. Wasser, es enthält 42,41 Bleioxyd. Dies giebt 1893 oder ungefähr ein doppelt so hohes Atomgewicht, als das Silbersalz gab, und zeigt, dass entweder letzteres 2 Atome Silberoxyd, oder das Bleisalz auf 1 Atom Base 2 Atome Säure enthält.

Erst nachdem diese Bestimmungen gemacht waren, fand man, dass beide Salze, die man nach dem Erhitzen bis zu 150 — 160° für wasserfrei hielt, in der That noch Wasser enthalten, welches erst bei einer Temperatur weggeht, wobei die Säure selbst zersetzt zu werden anfängt. Es mangelte nun aber an Material, um die Analysen mit Rücksicht hierauf zu wiederholen.

Die Analyse der freien, zuvor bis zu 200° erhitzten Euchronsäure gab folgende Resultate:

C	48,96	48,70	48,32	12	917,25	47,79
N	„	„	10,98	2	177,04	9,23
O	„	„	27,93	6	600,00	31,26
Aq	15,81	13,70	12,77	2	224,96	11,72
			100,00		1919,25	100,00

Das wasserfreie Silbersalz ist dann $2\ Ag\,O + C_{12}\ N_2\ O_6$ (63,14 Ag O), das wasserhaltige $= 2\ Ag\,O + C_{12}\ N_2\ O_6 + H_2\ O$ und enthält 2,38 p. c. Wasser.

Das bei 150° getrocknete Bleisalz ist $Pb\,O,\ C_{12}\ N_2\ O_6 + H_2\ O$ und enthält nach der Rechnung 43,56 p. c. Bleioxyd. Die Analyse gab

42,41. Das krystallisirte, unverwitterte dagegen ist $PbO, C_{12} N_2 O_6 + 5 H_2 O$. Nach der Rechnung verliert es beim Erhitzen $\frac{4}{5}$ des Wassers oder 12,32 p. c. Der Versuch gab 11,36.

Die bis 200° erhitzte Euchronsäure ist $= 2 H_2 O + C_{12} N_2 O_6$, die krystallisirte enthält ausserdem noch 2 At. Wasser, die beim Erhitzen weggehen und nach der Rechnung 10,48 betragen. Das Mittel von vier Versuchen gab 10,59.

Das euchronsaure Ammoniak, wie es nach dem Erhitzen des mellithsauren Ammoniaks erhalten wird, müsste dann wahrscheinlich nach der Formel $N_2 H_6, H_2 O + H_2 O, C_{12} N_2 O_6$ zusammengesetzt sein. Es wurde analysirt nach dem Erhitzen bis zu 200°, wobei es sich nicht verändert.

C	43,62	12	917,22	42,98
H	2,91	10	62,39	2,92
N		4	354,08	
O		8	800,00	
			2133,69	

Die berechnete Zusammensetzung der wasserfreien Euchronsäure ist:

12 At.	Kohlenstoff	917,22	54,135
2 „	Stickstoff	177,04	10,449
6 „	Sauerstoff	600,00	35,413
		1694,26	100,000

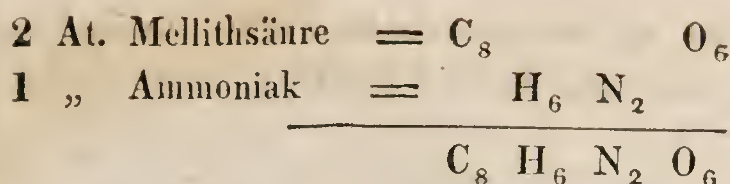
Die Zersetzung des mellithsauren Ammoniaks in höherer Temperatur besteht dann darin, dass aus 7 Atomen des Salzes entstehen:

2 At.	Paramid	$= C_{16} H_4 N_4 O_8$
1 „	Euchronsäure	$= C_{12} N_2 O_6$
4 „	Ammoniak	$= H_{24} N_8$
14 „	Wasser	$= H_{28} O_{14}$
7 At.	melliths. Amm.	$= C_{28} H_{56} N_{14} O_{28}$

Bei der Umwandlung der Euchronsäure mit Wasser von 200° in Mellithsäure und Ammoniak metamorphosirt sich 1 Atom Säure mit 3 Atomen Wasser ($= C_{12} H_6 N_2 O_9$) zu 3 Atomen Mellithsäure und 1 Aequiv. Ammoniak.

3 At.	Mellithsäure	$= C_{12} O_9$
1 „	Ammoniak	$= H_6 N_2$
		$C_{12} H_6 N_2 O_9$

Bei derselben Umwandlung des Paramids bilden die Elemente von 1 At. Paramid und von 2 At. Wasser ($= C_8 H_6 N_2 O_6$) 2 At. Mellithsäure und 1 Aeq. Ammoniak.



2 At. Mellithsäure	=	$C_8 \quad\quad O_6$
1 „ Ammoniak	=	$H_6 \; N_2$
		$C_8 \; H_6 \; N_2 \; O_6$

Auch stellt sich noch die andere Zusammensetzungsbeziehung zwischen Paramid und Euchronsäure heraus, dass nämlich 3 At. Paramid, $= C_{24} H_6 N_6 O_{12}$, die Elemente von 2 At. Euchronsäure und 1 Aeq. Ammoniak enthalten, gleichsam als ob Paramid zweifach-euchronsaures Ammoniumoxyd gewesen wäre, welches 2 At. Wasser verloren hätte.

Es ist wahrscheinlich, dass Paramid und Euchronsäure, für sich der Einwirkung einer begränzten höhern Temperatur ausgesetzt, ebenfalls wieder neue und merkwürdige Verwandlungsprodukte erzeugen werden. Immer wenn man mellithsaures Ammoniak, oder Paramid, oder Euchronsäure bis zur Zerstörung erhitzt, erhält man ein tief grünes Sublimat und einen gelben, krystallinischen, bitteren Körper. Ehe W. die oben beschriebene einfache Metamorphose des mellithsauren Ammoniaks bei 150° beobachtet hatte, unterwarf er eine Portion des Salzes in einer Retorte der trockenen Destillation, in einem Metallbad bei einer Temperatur zwischen 300 und 350°. In die Vorlage ging Wasser und Ammoniak, theils freies, theils kohlensaures über, im Gewölbe der Retorte bildet sich ein blaugrünes, halb geschmolzenes und in viel kleinerer Menge, ein weisses, wollig krystallinisches Sublimat. Die Masse in der Retorte war verkohlt. Als sie mit Wasser behandelt wurde, konnte man darin grünlich-gelbe, sehr glänzende Krystallnadeln unterscheiden, die aber von der übrigen Masse nicht mechanisch zu trennen waren. Beim Verdunsten hinterliess das Wasser eine kleine Menge eines sauren Rückstandes. Die ganze Masse in der Retorte wurde mit verdünntem Ammoniak digerirt, womit eine dunkel blaugrüne Auflösung entstand. Beim Erkalten schieden sich daraus feine, weisse Blättchen, jedoch nur in geringer Menge ab, die nach dem Abfiltriren und Trocknen eine weisse, schimmernde Masse bildeten. Diese verflüchtigte sich ohne Zersetzung zu einem wolligen Sublimat. — Die dunkelgrüne Lösung in Ammoniak, woraus sich diese Substanz abgesetzt hatte, gab bei der Sättigung mit Salzsäure einen dunkel blaugrünen, sich leicht aufschlämmenden, schwer auswaschbaren Niederschlag. Der Menge nach schien er das wesentlichste Zersetzungsprodukt zu sein. Nach dem Trocknen bildete er eine glänzende, schwarze, sich leicht zerbröckelnde Masse, die beim Zerreiben ein dunkelgrünes Pulver gab. Beim Erhitzen scheint sie nichts anderes als Kohle und Cyanammonium zu geben. Aus der von diesem Körper abfiltrirten Flüssigkeit setzten sich bald nachher kleine, gelbe Krystalle ab, die ohne Zweifel mit den anfangs in der destillirten Masse beobachteten Krystallnadeln identisch und wahrscheinlich derselbe bittere Körper

waren, den man nach zu starkem Erhitzen dem Paramid beigemengt findet. *(Annal. der Chem. und Pharm. XXXVII. p.* 263 — 284.)

Untersuchung des Guano, von Völckel.

Wöhler liess sich vor einiger Zeit durch zuverlässige Hand eine Sendung dieses bekannten, meist (und wohl mit Recht) für Vogelmist gehaltenen peruanischen Düngmittels aus Lima kommen. Diese Substanz findet sich bekanntlich auf den Felseninseln und Klippen der peruanischen Küste als rother, brauner oder weisser mehr oder minder dicker Ueberzug. Besonders der weisse steht als Düngmittel in hohem Werthe. — Von diesem Guano machte Völckel eine Analyse.

Sie bestätigt, wie schon Klaproth gefunden hatte, dass der Guano unter seinen charakterisirenden Bestandtheilen, ausser unveränderter Harnsäure, eine bedeutende Menge zweier ihrer gewöhnlichen Zersetzungsprodukte, nämlich Oxalsäure und Ammoniak, enthält.

Dieser Guano, der in seinem ursprünglichen feuchten Zustande zur Analyse genommen wurde, hat das Ansehen einer gelbbraunen, feuchten Erde, hier und da mit eingemengten, feinen, weissen Krystallblättchen. An der Luft trocknet er aus, beim Erwärmen verliert er Ammoniak. So lange er feucht ist, riecht er eigenthümlich excrementartig oder urinös; er schmeckt ganz bemerkbar stechend-salzig. Alkohol zieht eine färbende organische Materie nebst Salmiak aus, aber keinen Harnstoff, der überhaupt nicht darin zu finden war. Er enthält mehr als sein halbes Gewicht an in Wasser löslichen Substanzen, die Feuchtigkeit mit eingerechnet. Die Auflösung in Wasser ist dunkelbraun und neutral. Beim Abdampfen entwickelt sie Ammoniak und wird sauer. Nach dem Concentriren gesteht sie beim Erkalten zu einer aus kleinen Krystallen verwebten braunen Masse. Von der Mutterlauge befreit, wieder aufgelöst und mit Thierkohle behandelt, kann das Salz farblos erhalten werden. Es ist ein Gemenge von allen im Guano enthaltenen löslichen Salzen, namentlich enthält es phosphorsaures und oxalsaures Ammoniak. Die dunkel gefärbte, dickflüssige Mutterlauge verbreitet beim weitern Verdunsten einen ganz ähnlichen stinkenden Geruch, wie eindampfender Harn. Sie enthält eine bedeutende Menge organischer Materien, deren Isolirung und nähere Bestimmung nicht gelang. Eine Verbrennungsanalyse von frischem, unausgelaugtem Guano mit Kupferoxyd zeigte, dass der Kohlenstoffgehalt dieser unbestimmten organischen Materie wenigstens eben so viel betrug, wie der Kohlenstoffgehalt der Harnsäure und der Oxalsäure zusammengenommen. Der ganze Kohlenstoffgehalt des feuchten Guano betrug

14 p. c. Ein salpetersaures Salz war nicht darin zu entdecken. Der Wasserauszug enthielt eine geringe Menge eines Eisensalzes.

Der in Wasser unlösliche Theil des Guano, mit kaustischer Kalilauge erwärmt, löst sich, unter starker Ammoniakentwicklung und Zurücklassung von Erde und Sand, mit dunkelbrauner Farbe auf. Durch Säuren wird daraus unreine, braungefärbte Harnsäure gefällt. Nach dem Glühen an der Luft hinterlässt der im Wasser unlösliche Theil ein Gemenge von Thon, Sand, phosphorsaurer und kohlensaurer Kalk- und Talkerde.

Bei Vergleichung der Analysen von Klaproth und Völckel sieht man, dass ersterer eine andere Sorte Guano analysirt hat, als der hier in Rede stehende ist, was auch daraus hervorgeht, dass Klaproth von dem seinigen angiebt, er sei ohne sonderlichen Geschmack gewesen; er kann also nicht so viel lösliche Salze enthalten haben, wie der hier untersuchte.

Nach diesen Analysen enthalten 100 Theile feuchter Guano:

	Völckel.		Klaproth.
Harnsaures Ammoniak	9,0		16,0
Oxalsaures Ammoniak	10,6		
Oxalsauren Kalk	7,0		12,75
Phosphorsaures Ammoniak	6,0		
Phosphorsauren Ammoniak-Talk	2,6		
Schwefelsaures Kali	5,5		
Schwefelsaures Natron	3,8	Kochsalz	0,5
Salmiak	4,2		
Phosphorsauren Kalk	14,3		10,0
Thon und Sand	4,7		32,0
Unbestimmte organische Materien, wovon ungefähr 12 p. c. in Wasser unlöslich Lösliches Eisensalz in kleiner Menge, Wasser	32,3		28,75
	100,0		100,0

Es ist zu bemerken, dass das Ammoniak nicht direct bestimmt worden ist. Der Versuch, dasselbe durch kaustische Kalilauge abzuscheiden, war unausführbar wegen des Schäumens der Masse. *(Annal. der Chem. und Pharm. XXXVII. p. 285 — 292.)*

Kleinere Mittheilungen.

Steinige Concretionen aus dem Blinddarme eines Pferdes, die sich in grosser Zahl um kleine Metallkörnchen (Blechstückchen, Nadel-, Nagelspitzen u. s. w.) gebildet hatten, hat Schweikert untersucht und aus

reiner phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia mit wenig thierischer Substanz zusammengesetzt gefunden. *(Annal. der Chem. und Pharm. XXXVII. p. 200.)*

Ol. flor. sambuci aeth. erhielt Pagenstecher auch nur durch Behandlung grosser Mengen der Blüthen und öfteres Cohobiren; er fand es sehr flüchtig, hellgelb. An der Luft wurde es braungelb, dick und nahm einen etwas terpentinartigen Geruch an. *(Schweiz. Zeitschr. f. Natur- und Heilk. Neue F. Bd. 2. S. 248.)*

Künstliches Lactucarium. Das Thridacium ist ein dem ächten Lactucarium, welches bekanntlich der durch Einschnitte gewonnene und eingetrocknete Milchsaft ist, sehr unähnliches Präparat. Dagegen empfiehlt Pagenstecher das durch Extraction der getrockneten Stengel, Blatt- und Blüthenstiele der *Lactuca sativa* mit Alkohol gewonnene, sehr bittere, aber leider stark hygroskopische Extract. *(Schweiz. Zeitschr. für Natur- und Heilk. Neue F. Bd. 2. S. 249.)*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



1. Mai 1841. №. 18.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Theoretische Ansichten über die Zusammensetzung der anorganischen Verbindungen, von Persoz.

Persoz hat in seiner *Introduction à la Chimie moléculaire, Strasb.* 1839 bereits denselben Weg betreten, den später Kopp und Schröder eingeschlagen haben. Da wir nun die Arbeiten der letztern mitgetheilt haben, erscheint auch eine kurze Mittheilung über die Hauptsätze von Persoz nothwendig. Wir thun dies am besten durch den Auszug, welchen Berzelius in seinem 20sten Jahresberichte von dieser Arbeit giebt, indem wir da zugleich die Ansicht von B. über dieselben beifügen können.

Der erste (unsern Lesern bereits aus einer frühern Mittheilung bekannte) Satz von Persoz ist: dass zwei einfache Körper sich in nicht mehr als in einem Verhältnisse verbinden können, und dies Verhältniss ist das, was sich vorzugsweise bildet. Dahin gehören Wasser, Stickoxydgas, schweflige Säure, Mangansuperoxyd, arsenige Säure u. s. w. Diese Verbindung verhält sich dann wie ein einfacher Körper, und 1 Atom davon verbindet sich wieder mit 1 oder mehreren Atomen entweder des elektropositiven oder des elektronegativen Elements. Das Wasserstoffsuperoxyd besteht also aus 1 At. Wasser und 1 Atom Sauerstoff, die Schwefelsäure aus 1 Atom schwefliger Säure und 1 Atom Sauerstoff, die unterschweflige Säure aus 1 Atom schwefliger Säure und 1 Atom Schwefel, und sie ist Schwefelsäure, worin 1 Atom Sauerstoff durch 1 Atom Schwefel ersetzt ist; die salpetrige Säure besteht aus 2 Atomen Stickoxyd und 1 Atom Sauerstoff u. s. w. In dieser Arbeit,

welche die ganze Chemie und alle bekannten, selbst fossilen Verbindungen durchgeht, hat PERSOZ bestimmt, welche Verbindungen der Elemente unter sich er für die primitiven hält und wie die übrigen aus ihnen zusammengesetzt betrachtet werden sollen. Dass diese Ansicht keine arbiträre sei, hat er durch die relativen Verhältnisse darzulegen gesucht, in welchen sie sich verbinden, wenn dies in Gasform bestimmt werden kann. Als Beweis für die Richtigkeit der Ansicht vergleicht er die Zusammensetzung der schwefligen Säure mit der der Cyansäure. Gleichwie die erstere aus 2 Volumen schwefliger Säure und 1 Vol. Sauerstoff besteht, so besteht die letztere aus 2 Vol. Cyan und 1 Vol. Sauerstoff. Die erstere besteht aus Sauerstoff mit der einzigen Verbindung des Schwefels mit Sauerstoff, ebenso die letztere aus Sauerstoff mit der einzigen Verbindung des Kohlenstoffs mit Stickstoff. Die für die Sätze dargelegten Beweise sind ganz richtig, aber sie beweisen nicht, was man damit zu beweisen beabsichtigte; denn alles muss auf dieselbe Weise ohne diese Annahme vorgehen, und diese Beweise können eben so gut zur Bestätigung der gewöhnlichen Ansichten gelten, die PERSOZ verwerfen wollte. Wenn der eine Chemiker sagt, dass die Schwefelsäure aus 1 Atom Schwefel und 3 Atomen Sauerstoff bestehe, und der andere, dass sie aus 1 Atom schwefliger Säure und 1 Atom Sauerstoff zusammengesetzt sei, so ist die Sache dieselbe, beide haben Recht, aber sie haben dieselbe Sache auf ungleiche Weise ausgedrückt. Will dann der Verf. der letzteren Meinung erklären, dass die erstere Ansicht unrichtig sei, so muss dies bewiesen werden, aber nicht mit solchen Thatsachen, welche eben so nothwendig aus der ersteren Meinung folgen, wie aus der letzteren, sondern mit solchen, die mit der ersteren unvereinbar sind, aber vollkommen mit der letzteren übereinstimmen. — Im Uebrigen ist die Vorstellung, dass die unterschweflige Säure Schwefelsäure sei, in welcher 1 Atom Sauerstoff durch 1 Atom Schwefel ersetzt ist, eigentlich nichts anderes als ein Wortspiel, denn mit den jetzigen theoretisch-chemischen Ansichten ist es ganz unvereinbar anzunehmen, dass 1 Atom Sauerstoff in einer Säure durch 1 Atom von dem Radical der Säure ersetzt werden könne, und es würde, wenn man den Satz bis zur völligen Consequenz treiben wollte, dahin führen, dass ein Metall nichts anderes wäre, als das Metalloxyd, dessen Sauerstoff durch gleiche Aequivalente von dem Metall ersetzt wäre, eine Meinung, auf welche gewiss kein Chemiker ernstlich würde eingehen wollen.

Dagegen verdient eine andere von seinen Darstellungen grössere Aufmerksamkeit. Diese ist, aus dem Atomgewicht eines Körpers sein spec. Gewicht in fester Gestalt zu berechnen. Das Problem ist gewiss noch weit entfernt, gelöst zu sein, aber die Menge von angeführten Beispielen, bei welchen Rechnung und Versuch zusammen stimmen, ist sehr gross, und zeigt,

dass etwas Richtiges darin liegen könne, was durch eine tiefere mathematische Behandlung vielleicht zu einem bestimmten Gesetz führen werde. PERSOZ's Verfahren ist folgendes: Er setzt voraus, dass die relativen Atomgewichte eines jeden einfachen oder zusammengesetzten Körpers, in Gas verwandelt, in Gasform entweder ein gleiches Volum mit dem Atomgewicht des Sauerstoffs geben, oder Multipla davon in folgenden zwei Reihen, mit 2, 4, 8, 16, 32 und 64, oder mit 3, 6, 12, 24 und 48. Zweitens setzt er voraus, dass, wenn das spec. Gewicht des danach hypothetisch berechneten Gases mit dem Wassergase verglichen wird, dasselbe relative Verhältniss zwischen den spec. Gewichten des Wassers und des aus dem Gase condensirten Körpers stattfinde, wodurch er also das spec. Gewicht eines Körpers aus dem Atomgewichte berechnet.

Z. B. 100 Grammen oder das relative Atomgewicht vom Sauerstoff geben 70 Liter Sauerstoffgas. 1294,5 Gr. oder das entsprechende Atomgewicht vom Blei würden dann geben, entweder 70 Liter Bleiglas oder 2, 4, 8 u. s. w. Mal 70 Liter, d. h. 140, 280, 560 u. s. w. Liter. Was hiervon in der Wirklichkeit der Fall ist, lässt die Methode nicht voraussehen. Er nimmt an, dass 1294,5 Gr. Blei 140 Liter Gas geben, d. h. zwei Mal das Volum des Sauerstoffäquivalents. Wenn dann das Gewicht von diesen, welches 1294,5 ist, mit 140 dividirt wird, so erhält man das Gewicht von 1 Liter Bleigas $\frac{1294,5}{140} = 9,2464$. Nun folgt aus der letzteren Annahme, dass nämlich das spec. Gewicht des Wassergases sich zu dem des Bleigases verhält, wie das des Wassers zu dem des Bleies, dass wenn 1 Liter Wassergas 0,8003 Gr. wiegt, so ist $0,8003 : 9,2464 = 1 : 11,553$. Der Versuch für das spec. Gewicht des Bleies giebt für reines Blei 11,445.

Wenn dieselbe Berechnung für den Salmiak gemacht wird, von dem es bekannt ist, dass er in Gasform sein halbes Volum Ammoniakgas und sein halbes Volum Salzsäuregas enthält, so kommen auf das relative Atomgew. des Salmiaks 280 Liter Ammoniakgas und 280 Liter Salzsäuregas, verbunden ohne Condensation zu 560 Liter ($= 70 \times 8$) Salmiakgas), von dem jedes Liter 1,196 wiegt, weil das Atomgewicht des Salmiaks = 669,61 ist, das mit 560 dividirt dieses Gewicht giebt. Aber 0,8003 (das Gewicht von 1 Liter Wassergas) : $1,196 = 1 : 1,49$. Die Mittelzahl der Versuche über die Bestimmung des spec. Gewichts des Salmiaks ist 1,483. Das Maximum hat 1,54 und das Minimum 1,42 gegeben.

Jetzt versuchte er seine Rechnung auch beim krystallisirten Rohrzucker, dessen Atomgewicht, $C^{12} H^{22} O^{11}$, = 2154,524 ist. Wenn dieser in Gasform 24 Mal das Volum des Sauerstoffs oder $70 \times 24 = 1680$ Liter

Gas giebt, so wiegt jedes Liter von seinem Gas 1,2824 Gr., und 0,8003 : 1,2824 = 1 : 1,603. Das direct gefundene spec. Gewicht ist = 1,607. Diese Uebereinstimmungen sind zu bewundern, und sie würden einen noch grösseren Werth haben, wenn z. B. in der letzten Rechnung das Multiplum 24 von irgend einem theoretischen Grunde ausginge. Persoz hat keinen angegeben, und es ist klar, dass es, gleichwie das für das Blei, durch Probiren gefunden worden ist.

Er hat diese Darstellung mit den Berechnungen von noch 40 anderen Körpern belegt.

Namen der Körper.	Multipla von dem Volum des Sauerstoff-Aequivalents.	Berechnetes Gewicht von 1 Liter Gas.	Berechnetes specifisches Gewicht.	Gefundenes specifisches Gewicht.
Kobalt	½	7,0824	8,732	8,5
Arsenik *	1	6,715	8 382	8,3
Platin	1	17,621	22,01	22,6
Mangan **	1	4,941	6,176	6,0
Zink	1	5,7604	7,19	7,215
Palladium	1	9,513	11,88	11,8
Phosphor ***	2	1,401	1,45	1,77
Selen	2	3,533	4,416	4,3
Schwefel †	2	1,437	1,79	1,99
Silber	2	9,654	12,07	10,542
Titansäure	2	3,597	4,49	4,5

* Das durch Versuche gefundene spec. Gewicht des Arseniks ist nicht, wie hier angegeben, 8,03, sondern sein gewöhnlich gefundenes spec. Gewicht ist 5,7, und nach vorheriger halber Schmelzung, nach Guibourt, = 5,959. Auch muss erinnert werden, dass die Rechnung das halbe Aequivalent oder das einfache Atom des Arseniks aufnimmt.

** Das spec. Gewicht des Mangans ist nach dem Versuch nicht 6, sondern 8,013.

*** Hier findet eine grosse Verschiedenheit zwischen Arsenik und Phosphor darin statt, dass das einfache Atom des ersteren als ein mit dem Sauerstoff gleiches Volum Gas gebend betrachtet wird, aber von dem Phosphor würde das einfache Atom das doppelte Volum von dem des Sauerstoffs geben.

† Nach dem durch Versuche bestimmten Volum des Schwefelgases müsste hier das Multiplum ein Drittel sein. Nach dem Gewicht des Schwefelgases, berechnet nach dem spec. Gewicht des Schwefelwasserstoffs, müsste es 1 sein. Die hier angenommene 2 hat also keinen factischen Grund.

Namen der Körper.	Multipla von dem Volum des Sauerstoff-Aequivalents.	Berechnetes Gewicht von 1 Liter Gas.	Berechnetes specifisches Gewicht.	Gefundenes specifisches Gewicht.
Mangansuperoxyd	2	3,898	4,86	4,85
Kupferoxydul	3	4,245	5,31	5,30
Zinnober	3	6,981	8,72	8,10
Schwefelsilber	4	5,545	6,931	6,96
Arragorit	4	2,258	2,82	2,80
Kohlensaure Baryterde	4	4,404	5,5	5,0
Kohlensaures Bleioxyd	4	5 967	7,4	6,94
Kohlens. Strontianerde	4	3,299	4,1	3,9
Schwefels. Baryterde	6	3,471	4,338	4,32
Schwefels. Strontianerde	6	2,735	3,41	3,6
Chlorbaryum	6	3,094	3,867	3,86
Antimonoxyd	6	4,554	5,69	5,70
Arsenige Säure	6	2,952	3,689	3,7
Chromsaures Bleioxyd	6	4,872	6,09	6,1
Schwefelkohlenstoff	6	1,139	1,423	1,275
Chlornatrium	6	1,746	2,183	2,2
Arseniksulfid	8	2,756	3,44	3,4
Schwefelantimon	8	3,975	4,94	4,82
Quecksilberchlorür	8	5,311	6,636	6,5
Jodblei	8	5,132	6,415	6,23
Jodkalium	12	2,463	3,079	3,078
Salpetersaures Kali	12	0,900	1,12	1,10
Krystallisirte schwefels. Talkerde	16	1,381	1,726	1,75
Krystallisirtes schwefelsaures Zinkoxyd	16	1,599	1,998	2,0
Krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul	16	1,442	1,80	1,84
Krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd	12	1,856	2,32	2,3
Krystallisirtes schwefelsaures Natron	24	1,200	1,63	1,55
Krystallisirter Alaun	64	1,325	1,65	1,7
Essigsäure ($\dot{H}\ \bar{A}$)	12	0,900	1,12	1,10

Prüft man diese Angaben, so findet man leicht, dass das berechnete Gewicht von 1 Liter Gas keineswegs das wirkliche ist, denn z. B. der Schwefelkohlenstoff, $C S^2$, welcher aus 1 Vol. Kohlengas und 2 Vol. Schwefelgas besteht, condensirt ganz normal von 3 auf 2 Vol., hat 2,6365 spec. Gewicht, und 1 Liter seines Gases wiegt nach den Versuchen von zwei verschiedenen Chemikern, GAY-LUSSAC und DESPRETZ, = 3,4537 und 3,4538, nicht, wie hier angegeben worden ist, = 1,139, was ungefähr das Gew. von $\frac{1}{3}$ Liter ist. Versucht man auf gleiche Weise das spec. Gewicht von Alkohol oder Aether nach dem zu berechnen, was 1 Liter von ihrem Gas verglichen mit dem Gewicht von 1 Liter Wassergas wiegt, so bekommt man eben so wenig ihr spec. Gewicht. Inzwischen scheint aus diesen Versuchen zu folgen, dass es ein Multiplum oder Submultiplum von dem Volum giebt, was der Körper in Gasform annehmen würde, im Fall er, verglichen unter relativem Atomgewicht, dasselbe Volum, wie der Sauerstoff, annimmt, was im directen Zusammenhange mit dem spec. Gewicht in condensirter Form steht. Aber dieses Multiplum oder Submultiplum weist keineswegs das wirkliche Volum aus, welches der Körper in Gasform annimmt. Wenn dieses Verhältniss wirklich stattfindet, so bleibt nun noch übrig, die Ursache auf eine solche Weise aufzusuchen, dass das Multiplum *a priori* gefunden werden kann, ohne dass man es aus dem bereits bekannten spec. Gewicht berechnen muss, in welchem Fall die ganze Sache wenig theoretischen Werth hat. Inzwischen lässt sich vielleicht mancher wichtige Umstand ableiten aus der Vergleichung der Multipla der zusammengesetzten Körper mit denen ihrer Bestandtheile, welche in die Zusammensetzung eingehen.

PERSOZ hat ferner das relative Volum der chemischen Aequivalente, verglichen mit dem des Sauerstoffs als Einheit, berechnet. Die Berechnung ist ganz einfach, dass das Atomgewicht P, dividirt mit dem spec. Gewicht D, das Volum V giebt, nach der Formel $\frac{P}{D} = V$. Dabei fällt nach PERSOZ's Berechnung das spec. Volum mancher Körper auf dieselbe Zahl, z. B. fallen auf 336 flüssiges Chlor, Jod, Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chlornatrium, wasserhaltige Schwefelsäure, $\dot{H}\dddot{S}$, schwefelsaure Baryterde, schwefelsaure Strontianerde, schwefelsaure Kalkerde, arsenige Säure und Antimonoxyd. Auf die Zahl 168 fallen Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Kupferoxydul und Schwefelkupfer, $\text{€u}\,S$. Auf 224 Schwefelsilber, kohlens. Kalkerde (Kalkspath). Auf die Zahl 448 Chlorkalium, Chlorammonium, schwefelsaures Kali, wasserhaltiger Gyps und Jodblei. Auf 672 salpeters. Kali und Jodkalium. Auf 896 $\dot{M}g\dddot{S} + 7\dot{H}$, $\dot{Z}n\dddot{S} + 7\dot{H}$ und $\dot{F}e\dddot{S} + 6\dot{H}$. Auf 3584 krystallisirter Thonerdealaun und Chromoxydalaun. Hiernach will es scheinen, 1) als ändere sich das spec. Volum durch Vereini-

gungen mit ungleichen Körpern, 2) als wären diese Volumen Multipla von irgend einer gemeinschaftlichen Grundzahl, da so viele auf dasselbe spec. Volum fallen. Eine solche Zahl glaubt Persoz in dem spec. Volum des Wassers gefunden zu haben = 112, wovon die Hälfte, = 56, dann die Eigenthümlichkeit hat, dass die spec. Volumen davon Multipla wären von einer Zahl aus den Reihen 1, 2, 4, 8 u. s. w. und 3, 6, 12 u. s. w.

Persoz, welcher den Grund der Existenz von isomorphen Körpern verwirft, nach welchen ihre Isomorphie auf einer gleichen Anzahl von Atomen, verbunden auf dieselbe Weise, beruhen würde, läugnet auch, dass sie auf gleichem spec. Volumen der verbundenen Körper beruhen könne. Nach seiner Meinung erfordert Isomorphie, dass sich Körper von gleichem spec. Volum und analogen physikalischen Eigenschaften verbinden.

Wir fügen anhangsweise das bei, was Berzelius erinnert, nachdem er referirt hat, wie Kopp aus seinen Versuchen Beweise für Davy's Salztheorie herleite:

Man darf hier nicht so leicht zu Werke gehen, denn es ist in der Isomorphie noch etwas anderes enthalten, als gerade dieses, wenn dies auch dabei einen Einfluss hat. Was zunächst die Ungleichheit des Volums von Baryterde und Strontianerde anbetrifft, während die Metalle ein gleiches Volum haben und auf dieses Volum ein gleiches Volum Sauerstoff aufnehmen, so ist es ziemlich klar, dass zwischen dem Volum der beiden Oxyde kein solcher Unterschied stattfinden kann, wie der von der Rechnung angegebene, am allerwenigsten dahin, dass das spec. Volum der Baryterde grösser sein sollte, als das der Strontianerde. Es liegt offenbar ein Fehler in dem spec. Gewicht dieser Erden, leicht begreiflich aus ihrer ausserordentlich grossen Verwandtschaft zum Wasser, durch dessen Gegenwart das spec. Gewicht derselben unrichtig ausfallen muss. Setzen wir voraus, dass die hier gegebenen spec. Gewichte der Metalle, wenn sie sich auch nicht dem richtigen Verhältniss nähern, doch relativ richtig sind, dass Strontium 2,86 spec. Gewicht hat und die Strontianerde, nach dem von Kopp angewandten spec. Gewicht, 3,93, so würde sich 1 Volum Strontium, verbunden mit 1 Volum Sauerstoff, zu mehr als $\frac{1}{3}$ vom Volumen des Strontiums zusammengezogen haben. Aber wenn das spec. Gewicht der Baryterde 4,73 ist und das des Baryums 4,55, so würde das Volum des Metalls wenig vermindert sein. So grosse Verschiedenheiten deuten offenbar auf unsichere spec. Gewichte. In Betreff der Berechnungen nach der einen oder der anderen Salztheorie scheint es im Uebrigen ganz klar zu sein, dass, wenn die Data, von denen man bei der Rechnung ausgeht, völlig richtig werden, sie absolut gleiche Resultate geben müssen, von welcher Theorie man auch ausgehen mag. Man kann nicht sagen, dass sich in den Haloidsalzen gleiche Volumen der

Salzbilder einander auswechseln, und dass dadurch die Isomorphie entstehe, wenn Versuche und Berechnungen offenbar zeigen, dass die Chlorüre sehr, und die Bromüre wenig zusammengezogen und die Jodüre ausgedehnt sind. Die Isomorphie in blossen Substitutionen von gleichen Volumen bestehen zu lassen, wenn zu derselben Gruppe von isomorphen Körpern mit Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel, auch Zink, Magnesium und Calcium gehören, wenn salpetersaures Kali isomorph ist mit salpetersaurem Natron, und Chlorkalium und Chlornatrium, streitet offenbar wider die Erfahrung und zeigt, dass der Grund der Isomorphie nicht aus diesen Ansichten erklärt werden kann. Man muss sich ausserdem erinnern, dass es hier eine grosse Frage ist, ob diese spec. Volumen die spec. Volumen der Atome oder der aus mehreren Atomen entstandenen Aggregate sind? Dass es nicht das erstere sein kann, sieht man deutlich daraus, dass es Verbindungen giebt, die ein viel geringeres Volum haben, als das eines jeden Bestandtheils, so wie auch daraus, dass das spec. Gewicht und Volum der Körper, berechnet nach ungleichen Verbindungen, ungleich ausfällt. Wenn also das Resultat dieser Untersuchung nicht dieselbe grosse Wichtigkeit hat, wie wenn es die spec. Volumen der Atome angäbe, so ist dessen ungeachtet das damit eröffnete Gebiet der Forschung von grossem Interesse und verdient vielseitig verfolgt zu werden. *(Berz. Jahresber. XX. H. 2. p.* 13—24 *u.* 31—33.)

Ueber den wahren Entdecker der Zusammensetzung des Wassers.

Man hat im Allgemeinen diese wichtige Entdeckung theils Cavendish zugeschrieben, der über diesen Gegenstand eine lange Untersuchung machte, deren Resultate am 15. Januar 1784 der *Royal Society* mitgetheilt wurden und worin Cavendish dargelegt hatte, dass Sauerstoff seines Phlogistons beraubtes Wasser sei, theils Lavoisier, welcher zwei Monate vor Cavendish, im November 1783, der französischen Academie der Wissenschaften eine Abhandlung vorlegte, worin bewiesen wurde, dass das Wasser aus Sauerstoff und Wasserstoff besteht und erhalten wird, wenn Wasserstoffgas und Sauerstoffgas zu Wasser verbrennen, dessen Gewicht gleich gross sei mit dem der Gase. Ohne Zweifel hätte die Entdeckung mit allem Recht nur auf den Grund der Data dieser Abhandlungen Lavoisier zuerkannt werden müssen, wenn nicht Umstände veranlasst hätten, ihm die Entdeckung abzusprechen, wenn auch die Erklärung im Geiste der von ihm begründeten Ansichten unbestreitbar ihm zukommt. Lord Brougham* hat hierüber eine

---

* *Edinb. new. Phil. Journ. XXVII. p.* 316.

wichtige Untersuchung mitgetheilt, die ausweisen soll, dass keiner von diesen Chemikern der erste gewesen sei, der die Zusammensetzung des Wassers schriftlich dargelegt hat. Diese Ehre komme dem berühmten JAMES WATT zu, der, obgleich wohlbekannt mit der Chemie, darüber nicht selbst Versuche anstellte, sondern nur die seiner Zeitgenossen aus einem klaren und richtigen Gesichtspunkte auffasste und beurtheilte. Die Geschichte von der Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers kann kurz in Folgendem zusammengefasst werden. WARLTIRE theilte am 18. April 1781 in einem Briefe PRIESTLEY mit, dass er, gleichwie schon früher PRIESTLEY, bemerkt habe, dass, wenn brennbare Luft und atmosphärische Luft zusammen verbrannt würden, sich in dem vorher trocknen Gefäss ein Hauch von Feuchtigkeit zeige. Dieser Brief wurde von PRIESTLEY im zweiten Theile seiner „*Experiences and Observations, relating to various branches of Natural-philosophy*“, der in demselben Jahre herauskam, publicirt. Dieses Factum hatte sowohl PRIESTLEY's als auch CAVENDISH's Aufmerksamkeit erregt, und beide fingen an, darüber Versuche anzustellen. PRIESTLEY theilte seine Resultate brieflich an WATT mit, ohne sie genügend erklären zu können. WATT begründete sie und antwortete am 26. April 1783 Folgendes:

„Betrachten wir jetzt, was offenbar stattfindet, wenn brennbare Luft und reine (dephlogistisirte) Luft abbrennen. Die beiden Luftarten verbinden sich gewaltsam, es entsteht Rothhitze und nach der Abkühlung bleibt ein wenig Wasser übrig, von gleichem Gewicht mit dem der Luftarten. Dieses Wasser ist also alles, was übrig bleibt, und Wasser, Licht und Wärme sind alles, was hervorgebracht wird. Sind wir nun nicht berechtigt, daraus zu schliessen, dass das Wasser aus reiner Luft und Phlogiston besteht, die ihrer gebundenen oder elementaren Wärme beraubt sind; dass reine Luft zusammengesetzt ist aus Wasser, das seines Phlogistons beraubt und mit elementarem Licht und Wärme verbunden ist; dass diese letzteren darin in gebundenem Zustande enthalten sind, unbemerkbar für das Thermometer und für das Auge; und wenn Licht nichts anderes ist als eine Modification von Wärme, oder ein Umstand bei ihrer Entwickelung, oder ein Bestandtheil der brennbaren Luft, so muss die reine Luft wohl bestehen aus Wasser, das seines Phlogistons beraubt und mit elementarer Wärme verbunden ist?“

Dieser Brief wurde an Sir JOSEPH BANKS, den Präsidenten der *Royal Society*, zum Vorlesen in einer der nächsten Versammlungen übergeben; er blieb jedoch lange liegen, und als darauf seine Vorlesung wieder in Erinnerung gebracht wurde, schlug WATT selbst vor, sie noch länger zu verschieben, um den Ausgang der Versuche, mit denen PRIESTLEY beschäftigt war, abzuwarten. Er wurde dann nicht eher vorgelesen, als bis sowohl LAVOISIER's als auch CAVENDISH's Versuche bekannt geworden waren, worauf er

auf Watt's Ersuchen am 22. April 1784 in der *Royal Society* vorgelesen und in den *Transactions* des Jahres (T. LXXIV. p. 333) abgedruckt wurde. Es ist klar, dass Watt hier zu demselben Resultat wie Cavendish, aber schon 8 Monate früher, gelangt war; Cavendish hatte jedoch einen Schritt weiter gethan, indem er hinzufügte, dass die brennbare Luft nicht sowohl für Phlogiston, als vielmehr für phlogistisirtes Wasser zu halten sei.

Die Ansicht von beiden ist im Ganzen dieselbe, aber offenbar enthält doch die von Watt die Unklarheit, dass sie keine bestimmte Rechenschaft davon giebt, was aus dem Wasserstoff geworden ist. Dass Watt die brennbare Luft und das Phlogiston für einerlei hielt, hat er allerdings erklärt (*Phil. Trans. LXXIV. p.* 331, in einer Note), aber da war schon Lavoisier's Erklärung publicirt und alles klar, und es handelt sich nun darum, dem französischen Chemiker die Priorität streitig zu machen. Aus diesen Allen zieht Brougham den Schluss, dass Watt der sei, dem die Wissenschaft die erste Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers zu danken habe, ohne jedoch deshalb den Antheil, welchen Cavendish und Lavoisier daran haben, zu läugnen.

Betrachten wir jedoch einen Augenblick das Angeführte näher. Warltire hatte bemerkt, dass sich ein Glasgefäss mit Feuchtigkeit belegt, wenn man Luft und Wasserstoffgas darin explodiren lässt, aber er fügte in seinem Briefe an Priestley hinzu, dass er von diesem gelernt habe, dass sich die Verbrennung in Glas machen lasse, und dass er dasselbe bemerkt habe, wie vor ihm Priestley, dass nämlich Feuchtigkeit abgesetzt werde. Diese erste Grundbeobachtung gehört also Priestley an, der aber während seiner Lebzeit die hernach entwickelte Ansicht von der Zusammensetzung des Wassers bestritten hat. Watt fasste, früher als irgend ein Anderer, die richtige Erklärung des Phänomens auf; er fand, dass durch die Vereinigung der Gase Wasser gebildet wurde, und sprach es, wahrscheinlich vermuthungsweise, aus, dass die Gewichte des Wassers und der Gase gleich seien. Er hielt Sauerstoffgas für dephlogistisirtes Wasser, aber bei seiner Erklärung sprach er sich nicht darüber aus, für was er den Wasserstoff ansah. Die Erklärung, die er von seiner Meinung gab, nachdem alles ins Klare gebracht war, kann nicht für etwas gelten. Denn sobald alles bekannt ist, hat es keine Schwierigkeit, seine Worte so zu deuten, dass eine vorher unklare Ansicht als klar gewesen dargestellt wird. Cavendish, der schwerlich unbekannt gewesen sein konnte, weder mit den Ansichten von Watt, noch mit denen von Lavoisier, erklärte, dass Sauerstoff dephlogistisirtes Wasser sei und gab dieser Ansicht den Vorzug, während er hinzufügte, dass es richtiger wäre, die brennbare Luft für phlogistisirtes Wasser, als für Phlogiston zu halten. Aber dieser Zusatz zeigt gerade, dass er keine deutliche Vorstellung

von der Zusammensetzung des Wassers hatte; denn wenn Sauerstoff Wasser ohne Phlogiston, und Wasserstoff Wasser mit dem Maximum von Phlogiston war, so hatten beide dasselbe wägbare Substrat. LAVOISIER legte factisch dar, dass das Wasser aus zwei wägbaren Körpern, aus Sauerstoff und Wasserstoff, besteht, und dieses war CAVENDISH bekannt, als er seine Versuche vortrug. Man kann also mit vollem Recht und Billigkeit sagen, dass WATT und CAVENDISH sich dem Ziel genähert hatten, dass aber LAVOISIER allein es getroffen hat. *(BERZ. Jahresb. XX. H. 2. p.* 43—51.)

Ueber die Reinigung arsenhaltiger Salzsäure, von WITTSTEIN.

Der Verf. fand in der durch Schwefelsäure (aus deutschem Schwefel) aus Kochsalz bereiteten Salzsäure durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine solche Menge Arsen, dass sie *per* Unze über 1 Gran arseniger Säure entsprach. Nach der Ausfällung des Arsens wurde der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Erhitzen der Salzsäure in einer Retorte entfernt. Hierbei zeigte sich die auffallende Erscheinung, dass die Säure in dem Augenblicke, wo sie zu kochen begann, eine gelbe Farbe annahm. Nach halbstündigem Kochen liess man erkalten. Die Säure wurde mit mehrern Metallsolutionen auf Schwefelwasserstoff, mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure, durch Kochen mit Salpetersäure und nachherigen Zusatz von Chlorbaryum auf Chlorschwefel geprüft, aber überall negatives Resultat erhalten.

Um die gelbgewordene Salzsäure wasserhell zu bekommen, musste sie rectificirt werden. In der Retorte blieb zuletzt eine braungelbe Flüssigkeit, in welcher sich ein schwärzliches Pulver befand. Dieses Pulver wurde, unter Entwicklung von schwefliger Säure, durch Glühen langsam weiss, löste sich vor und nach dem Glühen vollständig in Kalilauge, und bestand aus Kieselerde, mit etwas Schwefelsäure und organischer Materie. — Die braungelbe Flüssigkeit hinterliess, zur Trockne abgeraucht, einen schwarzen Rückstand, der an der Luft feucht wurde, beim Glühen einen Horngeruch verbreitete und nach längerer Erhitzung eine graubraune Farbe annahm. Er enthielt: organische Materie, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Mangan, Eisen, Thonerde, Kalk und Kali.

Es lässt sich mit der grössten Wahrscheinlichkeit annehmen, dass das Glas der Retorte durch die (während der Rectification längere Zeit damit kochend in Berührung gewesene) Salzsäure angegriffen wurde, wodurch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Mangan, Eisen, Thonerde, Kalk und Kali in dieselbe gelangten. Die organische Materie in dem Rückstande war die Ursache der Gelbfärbung der Säure, und rührte offenbar von hineingefallenem Staub und dem Papiere, durch welches die Säure filtrirt war, her.

Destillirt man Salzsäure mit arsenfreier Schwefelsäure, so wird das als Sperrflüssigkeit in der Welterschen Gasleitungsröhre befindliche Quecksilber entweder gar nicht verändert, oder es überzieht sich mit einem weissen Häutchen. Dieses Häutchen ist Calomel und zeigt an, dass die Salzsäure chlorhaltig ist. Enthält aber die Schwefelsäure Arsen, so bedeckt sich beim Herüberstreichen des arsenhaltigen salzsauren Gases über das Quecksilber, letzteres mit einem braunen Pulver. Dies Phänomen erweckt den Gedanken, dass das metallische Quecksilber vielleicht im Stande sei, alles Arsen aus der Salzsäure zu entfernen.

In dieser Absicht setzte man zu 2 Pfd. arsenhaltiger Salzsäure reines Quecksilber, und sofort überzog sich dieses mit einer braunen Haut. Nachdem das Ganze 14 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterm Umschütteln in Berührung gewesen war, wurde die Salzsäure von dem schwarzbraunen Pulver und dem laufenden Quecksilber getrennt, und, da sich mit Schwefelwasserstoff noch Arsen entdecken liess, abermals mit reinem Quecksilber zusammengebracht. Nach 5 Wochen gab eine Probe der abfiltrirten Säure mit Schwefelwasserstoff keine gelbe Trübung mehr, enthielt also kein Arsen mehr, färbte sich aber allmählig dunkler, und hatte nach 12 Stunden einen geringen schwarzen Niederschlag abgesetzt, der sich vollständig verflüchtigte. Demnach befand sich jetzt Quecksilber in der Säure aufgelöst. Das diesmal erhaltene Pulver war graubraun. Als die Säure zum dritten Male mit reinem Quecksilber geschüttelt wurde, bildete sich ein graulich-weisses Pulver, das man, nach Verlauf von vier Wochen, nebst dem metallischen Quecksilber aus der Säure entfernte.

Das schwarzbraune Pulver enthielt sehr viel feinzertheiltes metallisches Quecksilber, welches sich durch Reiben zu grössern Kügelchen vereinigte. Auf Kohle verflüchtigte es sich unter schwachem Knoblauchgeruch. In einer unten geschlossenen Glasröhre sublimirte es sehr leicht; Geruch nach Knoblauch konnte jedoch hierbei nicht wahrgenommen werden; der Sublimat war unten grau metallisch mit deutlichen Quecksilberkügelchen, oben gelb und röthlich bunt. Ein Theil des Pulvers wurde mit reiner Kalilauge übergossen und auf ein Filtrum gebracht. Ein Theil des Filtrats gab, nach vorheriger Uebersättigung mit Salzsäure, durch Schwefelwasserstoff sogleich einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen. Der andere Theil liess, mit Salpetersäure übersättigt, auf Zusatz von salpetersaurem Silber einen weissen käsigen Niederschlag fallen.

Ein anderer Theil des Pulvers löste sich in heisser Salpetersäure unter starker Entbindung von salpetriger Säure vollständig auf. In dieser Auflösung brachte salpetersaures Silber keine Veränderung hervor, während doch

bei dem vorigen mit Kali u. s. w. angestellten Versuche eine namhafte Menge Chlor gefunden war. Diese Abweichung erklärte sich aber, als man eine neue Menge des Pulvers mit Salpetersäure erhitzte, und den entwickelten Dampf in Wasser leitete, denn dieses reagirte jetzt mit salpetersaurem Silber auf Chlor, enthielt aber kein Arsen. — Das schwarzbraune Pulver besteht, den so eben angeführten Reactionen gemäss, aus einem Gemenge einer niedern Verbindungsstufe des Arsens mit Chlor (Arsenchlorür) und metallischem Arsen. Die Abwesenheit des Chlors in der mit dem Pulver gekochten Salpetersäure spricht dafür, dass kein Calomel in dem Pulver enthalten ist, denn wird Calomel mit Salpetersäure gekocht, so bilden sich Quecksilberchlorid und salpetersaures Quecksilberoxyd; dort hingegen entstanden salpetersaures Quecksilberoxyd, arsenige Säure und (entweichende) Salzsäure.

Das graubraune, so wie das grauweisse Pulver nahmen, mit Kalilauge übergossen, eine schwarze Farbe an; ersteres war ein Gemenge von dem schwarzbraunen Pulver und Calomel, letzteres blos Calomel.

Obgleich die von dem grauweissen Pulver getrennte Salzsäure noch etwas Quecksilber aufgelöst enthielt — denn sie färbte sich auf Zusatz von Schwefelwasserstoff allmählig dunkler und nach längerer Ruhe bildeten sich schwärzliche Flocken — so setzte man doch das Schütteln derselben mit metallischem Quecksilber, welches ihr gewiss alles Quecksilber, durch Bildung von Calomel entzogen haben würde, nicht weiter fort, sondern unterwarf sie der Destillation, um sie schneller vom Metalle zu befreien. Das Destillat wurde von Schwefelwasserstoff selbst nach mehrtägigem Stehen in einem verschlossenen Gefässe nicht verändert. *(B. R. XXII. p. 323—333.)*

Absorption von Kohlensäure durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron, von Pagenstecher.

Wenn man eine conc. Kochsalzlösung in ein unter einem künstlichen Drucke mit kohlens. Gas gesättigtes Wasser giesst, so bemerkt man, wie bekannt, ein lebhaftes Aufwallen von entweichender Kohlensäure.

Ganz anders aber ist die Erscheinung, wenn statt der Kochsalzauflösg. eine Solution von phosphors. Natron mit dem befragten Wasser vermischt wird. In diesem letztern Falle tritt nämlich unmittelbar nach der Vermischung Ruhe ein, und jede Entwicklung von Gas, welche das mit Kohlensäure stark geschwängerte Wasser in hohem Grade zeigte, hört auf der Stelle auf. In der That kann eine Auflösung dieses Salzes sehr viel Kohlens. aufnehmen, ja unter übrigens gleichen Umständen das 3 bis 4fache Quantum dessen, was das reine Wasser aufzunehmen vermag. Diese Aufnahme von Kohlens. geht

sehr leicht und rasch und sogar bei geringem Drucke vor sich. Trocknes phosphorsaures Natron (verwittertes), in einer Atmosphäre von Kohlensäure längere Zeit gelassen, nimmt dagegen davon nichts auf.

Die mit Kohlensäure gesättigte Auflösung von phosphors. Natron in Wasser zeigt eine nur schwach saure Reaction auf Pflanzenfarben. Mit einer stärkern Säure versetzt, brauset sie, selbst nachdem sie in einer unverschlossenen Flasche 2 bis 3 Tage gestanden, und keine Kohlensäure mehr entweichen lässt, lebhaft auf.

Eben so findet im Vacuum bedeutende Entwicklung von Kohlensäure daraus statt, so wie auch durch Temperaturerhöhung. Auch bewirkt dasselbe in minderem Grade ein Zusatz von Zucker oder von einem Salze, oder selbst sogar ein Bewegen oder heftiges Schütteln der gasgeschwängerten Auflösung.

Eine Auflösung von 136 Gr. trocknem phosphors. Natron in 20 Unzen dest. Wasser in einem Druckapparate mit Kohlensäure angeschwängert und die Flüss. hernach in einer offenen Flasche so lange in einer Temp. zwischen 9 bis 12° R. stehen gelassen, bis keine oder nur noch spärliche Blasen von kohlens. Gas darin mehr aufstiegen, lieferte, indem man die sie enthaltende Flasche mit einer zweischenkligen Röhre verband, deren längerer Schenkel in eine, mit Ammoniak versetzte Chlorbaryumauflösung hinabreichte, durch Austreibung der Kohlens. im Wasserbade bei allmählig bis zur Siedhitze steigender Erhitzung 128 Gr. kohlens. Baryt, entsprechend 19,05 Gr. Kohlensäure. Dies giebt aber, mit dem Atomgewichte des Natronsalzes verglichen, nahe $1\frac{1}{2}$ Atom Kohlensäure.

In einem anderen Versuche, wo eine dasselbe Quantum phosphors. Natron enthaltende Auflösung sogleich nach der Anschwängerung mit Kohlensäure der angegebenen Behandlung unterworfen wurde, betrug das Gewicht des erhaltenen kohlens. Baryts 168,50 Gr., was ungefähr 2 At. Kohlens. anzeigt. Ein dritter Versuch, zu welchem eine Salzauflösg. angewendet worden, welche auf 24 Unzen Wasser 350 Gr. des Natronsalzes enthielt, nach ihrer Sättigung mit Kohlensäure aber mehrere Tage hindurch in einer offenen Schüssel bei 18—20° R. stehen geblieben war, und dann derselben Behandlung wie die Auflösungen in den beiden ersten Versuchen unterworfen wurde, lieferte 158,50 Gr. kohlens. Baryt, was ganz nahe $\frac{3}{4}$ At. Kohlensäure auf 1 Atom Natronsalz gleich kommt. Bei Anstellung dieses dritten Versuches fing die Kohlensäureentwicklung erst an, als die Auflösung schon einen bedeutenden Wärmegrad angenommen hatte, und es erforderte eine stundenlang anhaltende Wasserkochhitze, um alle Kohlensäure auszutreiben.

Die mit Kohlensäure gesättigte Auflösung von phosphorsaurem Natron in Wasser liefert ein Purgirmittel, welches keinen unangenehmen Geschmack

besitzt, und dessen allgemeine Anwendung Empfehlung verdienen dürfte. Der Verf. bereitet seit längerer Zeit dieses Purgirmittel, indem er eine Lösung von 1 Theil krystall. Glaubersalz und 4 Theilen phosphorsaurem Natron in 48 Theilen Wasser mit so viel Kohlensäure anschwängert, als dieselbe bei einem Drucke von circa drei Atmosphären aufzunehmen vermag, und dieses Wasser hierauf in halbe Flaschen abzieht. Gewöhnlich ist ein solches Fläschchen im Vormittag in Abständen von einer Stunde gläserweise getrunken hinreichend, um die beabsichtigte Wirkung hervorzubringen. (*B. R. XXII. p.* 318 — 322.)

Kleinere Mittheilungen.

Gegen Bandwurm empfiehlt Merc.: ℞ *Olei Terebinth.* ℥j, *subige c. vit. ovi jj, Sacch. albi* ℥β. *M. S.* Auf einmal zu nehmen. Geht der Wurm nicht ab, so wird das Mittel am andern Tage wiederholt. Ein bis zwei Tage vorher täglich dreimal eine Wassersuppe in kleinen Portionen. (*Würtemb. Corresp. Bl. IX. No.* 28.)

Grahls Bandwurmcur. Am Vorabende der Cur: eine aus 4 Loth Weissbrod und eben so viel Butter mit $\frac{1}{4}$ Flasche Flusswasser bereitete Suppe und am folgenden Morgen nachstehenden Bissen: ℞ *Resin. Jalapae, Gi. Gutti, Merc. mur. mit, aa gr. vjj, Conserv. Rosar. q. s. ut f. bolus.* Eine Stunde später: ℞ *Pulv. rad. Fil. maris* ʒjjj, *Aquae flor. Tiliae* ℥jjj. *MS.* Auf einmal zu nehmen. Bisweilen folgt kurze Zeit darauf Erbrechen, welches am besten vermieden wird, wenn man dem Leidenden durch Auf- und Abgehen einige Bewegung machen lässt. Sollte der Wurm innerhalb 4 — 5 Stunden nach genommener Arznei nicht abgegangen sein, so müssen alle halbe Stunden noch einige Löffel Ricinusöl genommen werden.

Wolffsheims in Braunschweig Bandwurmcur. ℞ *Pulv. rad. Fil. mar.* ʒjjj, *Aqu. flor. Tiliae* ℥v. *M. S. No.* 1. ℞ *Olei jecoris Aselli albi* ℥jjj *S. No.* 2. Ferner eine Lösung von 3 — 4 Unzen Bittersalz in $\frac{3}{4}$ (preuss.) Quart Wasser. S. No. 3. — Früh nüchtern nimmt der Kranke wohl umgeschüttelt die eine Hälfte von No. 1, eine halbe Stunde später die andere Hälfte. Eine Stunde später und dann alle halbe Stunden 1 Esslöffel von No. 2, mit oder ohne etwas Citronensaft. Nach Verbrauch des Oels wird wieder eine Stunde pausirt, dann aber alle halbe Stunden, oder nach der Häufigkeit der Stuhlausleerungen alle ganze Stunden ein Bierglas von der Auflösung No. 3 getrunken, bis der Abgang des ganzen Wurms beendigt ist, der gewöhnlich stückweise und innerhalb 10 — 12 Stunden erfolgt. Den Durst zu löschen trinkt der Kranke schwarzen Kaffee mit vielem Syrup; Mittags isst er Mehlsuppe oder besser nichts. Tags vor der Cur früh etwas Weissbrod, Mittags Häringssalat mit vielen Zwiebeln, Oel und Zucker bereitet; Abends leichte Suppe. (*Preuss. Vereinsztg.* 1840.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu beziehen.

So eben ist vollständig erschienen:

Lehrbuch
der
theoretischen Chemie.

Zum
Gebrauche bei Vorlesungen und zur Repetition für Studirende.
Von
Dr. Christian Albert Weinlig.
3 Lieferungen. gr. 8. 4 Thlr. 10 Ngr.

Dieses Lehrbuch wird dem bei dem raschen Fortschreiten der Wissenschaft wieder fühlbar gewordenen Bedürfnisse einer kurzen und übersichtlichen Darstellung der vorzüglichsten Thatsachen abhelfen, in theoretischer Beziehung namentlich durch eine möglichst scharfe Sonderung des Feststehenden von dem blos Hypothetischen — bei nichtsdestoweniger vollständiger und klarer Darstellung des letzteren in seiner heutigen Gestalt — den Studirenden ein willkommener Führer sein; endlich durch Andeutungen der noch zu machenden praktischen Excurse und ziemlich reiche Angabe der neuesten Journalliteratur auch den Docenten einen nicht unwichtigen Dienst erweisen.

Leipzig, im Februar 1841.

Leopold Voss.

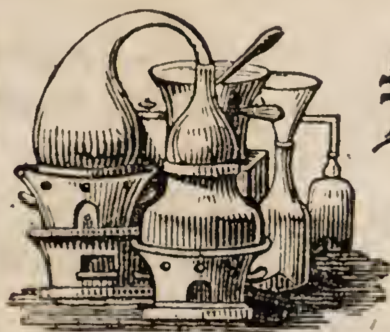
Reagentien-Kästen

oder tragbare Laboratorien *(Boîtes à réactifs)* mit den vorzüglichsten Reagentien und chemischen Geräthschaften versehen, zur qualitativen Untersuchung aller chemischen Producte, Salze, Säuren, Basen, Farben, Arzneiwaaren u. s. w. (als ein Bedürfniss der Zeit und der fortschreitenden Wissenschaften allen chemischen Gewerben unentbehrlich), sind in jeder Auswahl von 20 fl., 30 fl., 36 fl., 45 fl. (mit den physikalischen Geräthschaften bis 150 fl.), nebst Alkalimeter zur Untersuchung der Soda und Pottasche à 4 fl. in zweckmässig eingerichteten Mahagonikästen zu haben bei

Wenzl Batka in Prag,
Niederlage in Zwettlhof in Wien.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



8. Mai 1841. №. 19.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Breisach's Hebe- und Sicherheitsapparat.

Folgende, in Fig. 1 (Taf. I) abgebildete Vorrichtung benutzt der Verf. seit längerer Zeit mit Vortheil statt des Doppelhebers zu Entleerung grosser Gefässe von Säuren und anderer ätzenden Flüssigkeiten, so wie statt des Welter'schen Trichters. Sie besteht aus einer Flasche *A*, welche ausser dem Halse *a* noch den sich conisch verengenden Tubulus *a'* und das Abflussrohr *b* hat. In *a* wird das Glasrohr *c' d' d c* so eingekittet, dass der eine Schenkel bald bis auf den Boden von *A'* reicht. Der andere Schenkel, welcher, wenn man die Vorrichtung als Heber braucht, der kürzere sein muss, wird in den Hals des zu entleerenden Gefässes *B* gebracht, so dass er unter das Niveau *e e* der Flüssigkeit taucht; dann wird *b* mit dem Finger fest zugehalten und durch *a'* die Luft ausgezogen. Der Erfolg lässt sich voraussehen; sobald die Flüssigkeit durch *c* auszufliessen beginnt, öffnet man *b* wieder und lässt die Flüssigkeit in untergestellte Gefässe ablaufen. Man kann auf diese Art natürlich *B* bis auf den Boden entleeren, sobald dieser Boden etwas höher steht, als *c'*. — Will man sich der Vorrichtung statt des Welterschen Trichters bedienen, so dreht man die Schenkel des Rohres um, so dass der kürzere in *A* kommt. Nach *A* wird, nachdem *b* luftdicht geschlossen ist, die Flüss. gebracht, die man in das Gefäss *B* überführen will, und nun durch *a'* Luft eingeblasen, bis die Flüssigkeit das Heberrohr erfüllt und durch *c* abfliesst. Man kann zu jeder beliebigen Zeit den Abfluss unterbrechen, wenn man durch *a'* wieder Luft auszieht. *(B. R. XXII. p. 132 — 133.)*

Methode zur organischen Elementaranalyse, von J. Persoz.

Der Verf. stellt als allgemeine Hauptbedingungen, welche jede gute analytische Methode zu erreichen streben müsse, folgende auf: 1) Man bestimme wo möglich nie ein Element aus dem Verluste, und suche für jedes Resultat eine directe oder indirecte Controle; 2) man bestimme wo möglich die Substanzen in Gasform, oder in gasförmigen Verbindungen mit vermehrtem Volumen; denn, wie schon Gay-Lussac bemerkt hat, durch die Reduction des Volumens auf Gewicht werden die Fehler in der Beobachtung des ersteren nur sehr klein in Bestimmung des letzteren geben, während bei umgekehrtem Verfahren der Fehler sich vergrössern muss. Man erinnere sich dabei an die Ansichten des Verf. über die Constitution der chemischen Verbindungen, welche die in den Verbindungen enthaltenen Volumina der Bestandtheile ebenfalls obenanstellt.

Diesen Bedingungen wird nach P. durch die jetzt üblichen Methoden der organischen Analyse nicht genügt. Man bestimmt eigentlich nur den Kohlenstoff direct; da man aus der Wasserbestimmung nie sicher schliessen kann, wie viel Wasser schon fertig in der Verbindung vorhanden war, wie viel von nicht ganz trocknen Apparaten u. s. w. herrührte. Endlich bestimmt man Kohlensäure und Wasser nie dem Volumen, sondern stets dem Gewichte nach. Eine genaue Wasserstoffbestimmung und eine directe Controle für den Sauerstoff sind also noch zu realisirende Bedingungen einer vollkommenen Elementaranalyse.

Der Verfasser suchte zuerst die Wasserstoffbestimmung dadurch zu controliren, dass er durch Erhitzung der organischen Substanz mit Bleiglätte und Bestimmung des reducirten Bleis die Gesammtmenge von Kohlenstoff und Wasserstoff ermittelte und davon den Kohlenstoff abzog, wobei er davon ausging, dass 12,48 Gew. Th. Wasserstoff 1294,5 metallisches Blei geben, 76,44 Kohlenstoff aber 2589 Blei. Er fand indessen, dass diese Methode, mochte man nun die Tiegel, worin die Reduction vorging, alle zugleich in einem oder jeden für sich in einem ähnlichen Ofen erhitzen, nie übereinstimmende Resultate gab. 1 Gr. Zucker mit 30 — 35 Gr. Bleiglätte gemengt und geglüht gab in 6 Versuchen 13,950; 13,825; 13,700; 13,500; 14,025; 17,240 Blei.

Er versuchte sodann die organische Substanz unter Luftausschluss mit schwefels. Kali oder schwefels. Baryt zu glühen und das durch Reduction entstandene Schwefelmetall im ersten Falle durch Ausziehung mit Wasser und alkalimetrische Prüfung, im zweiten durch Ausziehung mit Salzsäure und Wiederherstellung des schwefelsauren Baryts zu bestimmen; aber hier erhielt man noch ungleichere Resultate.

Etwas besser eignete sich Quecksilberoxyd, welches die organische Substanz leicht verbrennt und zugleich durch das reducirte Metall ein Mittel zu Controlirung der zur Verbrennung aufgewendeten Sauerstoffmenge giebt.

Als die geeignetste Substanz wurde jedoch das schwefels. Quecksilberoxyd erkannt. Dieses Salz verbrennt die organischen Substanzen schon bei geringer Hitze, und es giebt dabei für jedes wirklich zu Reduction des Salzes verwendete Volumen Wasserstoffgas in der Substanz $\frac{1}{2}$ Volumen schweflige Säure (und ein Aeq. Wasser); auf jedes Aeq. Kohlenstoff aber 2 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. schweflige Säure. Wasserstoff sowohl als Kohlenstoff wirken nämlich immer gleichzeitig reducirend auf Säure und Oxyd. Berücksichtigen wir nun, dass das in dem Körper schon gebildet vorhandene Wasser gar keinen Einfluss auf die Gasentwicklung haben kann, dass der im Körper selbst vorhandene Sauerstoff sich bei der Verbrennung erst mit dem Wasserstoff und erst, wenn er dann noch nicht consumirt ist, mit Kohlenstoff verbindet, Stickstoff aber bei allen diesen Vorgängen indifferent bleibt, so ergiebt sich als allgemeines Resultat der Verbrennung organischer Substanzen mit schwefels. Quecksilberoxyd folgendes:

1) Körper, die aus Kohlenstoff und aus Wasserstoff und Sauerstoff im Wasserbildungsverhältnisse bestehen, geben gleiche Volumina Kohlensäure und schweflige Säure.

2) Körper, die nur Kohle und Sauerstoff enthalten, geben schweflige Säure und Kohlensäure, aber letztere im Ueberschuss. Dieser Ueberschuss giebt geradezu das Volumen des im Körper vorhandenen Sauerstoffs an.

3) Körper, die aus C, H und O bestehen, aber mehr H enthalten, als zu Erzeugung von Wasser nöthig ist, geben schweflige Säure und Kohlens., aber erstere im Ueberschuss; der Ueberschuss mit 2 multiplicirt giebt das überschüssige Wasserstoffvolumen im Körper.

4) Körper, die aus C, H und O bestehen, aber mehr O enthalten, als zu Wasserbildung nöthig ist, geben schweflige Säure und Kohlensäure, aber letztere im Ueberschuss; der Ueberschuss ist = dem Volumen des überschüssigen Wasserstoffs.

5) Stickstoff verändert die bisher angeführten Resultate für das Verhältniss von C, H und O nicht, sondern entwickelt sich während der ganzen Verbrennung gasförmig in unveränderlichem Verhältnisse zur schwefligen Säure und Kohlensäure.

Bestimmt man nun ausser den entwickelten Gasen auch die erzeugte Wassermenge (ohne welche Bestimmung die Fälle 3 und 4 nicht unmittelbar zu unterscheiden wären) und das reducirte Quecksilber, so hat man alle nur zu wünschende Controlen; und in der That hat der Verf. durch Benutzung

dieser Methode so gute Resultate erhalten, dass er nicht ansteht, sie zu publiciren.

Das zur Analyse nöthige reine schwefelsaure Quecksilberoxyd bereitet sich der Verf. folgendermassen:

Man übergiesst destillirtes Quecksilber mit destillirter Schwefelsäure; ist das Quecksilber oxydirt, so raucht man unter stetem Umrühren mit einem Platinspatel ab, bis das Salz ein ziemlich trocknes krystallinisches Pulver bildet; mit dieser bringt man etwa 40 Grm. in eine Platinkapsel und erhitzt unter Umrühren, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln und das Salz strohgelb erscheint (welche Farbe beim Erkalten wieder verschwindet). Dann hebt man das Salz in einer trocknen Flasche auf. Es ist nicht rathsam grössere Mengen des Salzes auf einmal zu trocknen, da es sonst entweder die freie Säure nicht vollständig verliert, oder schmilzt (wodurch es seine für den Zweck so wesentliche feine Zertheilung verliert), oder sich gar zum Theil zersetzt. Uebrigens ist das schwefelsaure Quecksilberoxyd, was schon zu einer Analyse gedient hat, dem frischen vorzuziehen, vorausgesetzt, dass es ganz frei von freier Schwefelsäure ist.

Verbrennungsverfahren. Der Apparat dazu gleicht dem gewöhnlichen. Das Verbrennungsrohr ist an dem einen Ende völlig zugeschmolzen; es ist nach Erforderniss 40 — 45 Centim. lang, 1,5 Centim. im Lichten weit; an das andere Ende fügt man mittels eines durchbohrten Korkes eine gekrümmte Glasröhre (Vergl. Fig. 2 auf Taf. I). — Man nimmt dann 0,2 bis 2,0 Grm. der zu analysirenden Substanz, je nachdem sie reicher oder ärmer an H und C ist, und reibt sie in einem Achat- oder Porcellanmörser mit einer Quantität von schwefels. Quecksilberoxyd innig zusammen, welche die Röhre etwa zur Hälfte füllen würde. Das Gemenge füllt man dann in die Verbrennungsröhre so, dass nichts an den Wänden hängen bleibt. Was etwa vom Gemenge im Mörser hängen geblieben ist, wird noch durch mehrmaliges Verreiben mit kleinen Mengen schwefels. Quecksilberoxyds entfernt, diese Portionen ebenfalls in die Röhre gebracht ($D'' — D'$), darauf bis C reines schwefels. Quecksilberoxyd gefüllt, dann eine $1\frac{1}{2}$ Centim. dicke Schicht von zerstossenem Glase (bis B) und endlich Chlorcalcium in Stücken bis A. Der durchbohrte Kork schliesst sich unmittelbar an das Chlorcalcium an. — Die so vorgerichtete Röhre wird nun auf den gewöhnlichen Verbrennungsofen gelegt; da aber dieser Verbrennungsprocess keine sehr grosse Hitze erfordert, so werden die Kohlen (Fig. 3) nicht in unmittelbare Berührung mit der Röhre gebracht. Man schützt den vordern und den hintersten Theil der Röhre durch bei B und D aufgesetzte Schirme vor der Strahlung und erhitzt nun zunächst die Parthie B D von B anfangend, bis das schwefels. Quecksilberoxyd strohgelb wird, ohne sich noch ins Braune zu ziehen. Dann

rückt man den Schirm von D' nach D'', dann nach D'^2, endlich nach D^3 und schreitet mit der Erhitzung allmählig bis zum Ende der Röhre fort, indem man die Gasentwicklung nie zu stark werden lässt. Da man die Kohlen nicht unmittelbar an die Röhre bringen kann, so muss man sie an den Seiten (Fig. 3) etwas hoch aufschichten, um auch den obern Theil der Röhre durch Strahlung zu erhitzen; man kann auch die Röhre von Zeit zu Zeit beim Korke fassen und etwas drehen, was auch geschehen muss, wenn sich zufällig an einer Stelle das schwefels. Quecksilberoxyd zu stark zu färben beginnt. — Die sich entwickelnden Gase werden unter gut ausgetrockneten Glasglocken über Quecksilber aufgefangen.

Messung der Gase. Das Erste ist die genaue Bestimmung des gesammten Gasvolumens. Zu dieser Messung empfiehlt der Verf. folgendes Instrument, welches allerdings den früher zu Bestimmung des Kohlensäurevolumens bei Elementaranalysen gebräuchlichen Apparaten nachgebildet ist, aber die 10fache Gasmenge wie jene (4 — 5 Litres) mit Genauigkeit zu messen im Stande ist. Der Apparat ist in Fig. 15 im vertikalen Durchschnitte abgebildet. Von dem durch die Ringe *C C* und die eingeschraubten drei Füsse *b* gebildeten Gestelle wird das gusseiserne, in einen Hals *a'* auslaufende Quecksilbergefäss *P* getragen. Gegen den Hals *a'* ist unten, mit zwischen gelegter Lederscheibe die Metallscheibe *d* geschraubt, in welche das rechtwinklig gebogene Glasrohr *e e* fest eingekittet ist. Das äussere Ende von *e* steht mit dem Verbrennungsrohre in Verbindung, das innere Ende geht in dem Halse der graduirten Röhre ziemlich weit hinauf. Auf den obern Rand des Gefässes *P* sind drei Stangen *T* senkrecht befestigt, und oben durch einen eisernen Reif verbunden. An den Stangen *T* sind durch Hülsen und Stellschrauben verschiebbar angebracht, der gekrümmte Halter *s*, welcher dazu bestimmt ist, die Glasröhre in der tiefsten Stellung festzuhalten, und ein ähnlicher, die obere Verengung der Röhre umfassender und mit einer Schraube dagegen zu passender Theil *m*, welcher die Röhre in ihrer tiefsten Stellung festhält. Die graduirte Röhre *G* selbst besteht aus einem erweiterten Theile, einem kurzen obern Halse *Q* (der geschlossen ist) und dem langen, offnen untern Halse, in welchen die Röhre *e* eintritt. Sie braucht nur in den Hälsen mit genauer Graduirung versehen zu sein. — Will man nun eine Messung vornehmen, so drückt man *G* so weit als möglich in *P* herab (so dass der Hals in *a* kommt), hält es durch den nachgeschobenen Halter *m* (während *s* zur Seite gedreht ist) dort fest und bestimmt die geringe vorhandene Luftmenge, die sich im obern Halse *Q* befindet. Nun lässt man die Gase eintreten und gleichzeitig *m* nachgeben; ist das Glasgefäss so weit gestiegen, dass nur noch der untere Hals ins Quecksilber taucht, so unterstützt man es durch den Halter *s*, den man ver-

schieben und nach Belieben feststellen, auch ganz zur Seite biegen kann. In dem obern Rande des Gefässes *P* ist ein tiefer, durch eine Glasscheibe geschlossener Ausschnitt, durch welchen man den Stand im Röhrenhalse beobachten kann. — Das Uebrige versteht sich von selbst.

Analyse der Gase. Nachdem man das Gesammtvolumen der Gase bestimmt hat, ermittelt man das Verhältniss zwischen schwefliger Säure und Kohlensäure; man lässt daher in eine graduirte, trockene und mit dem zu analysirenden Gase ausgespülte Röhre eine Portion des Gemenges eintreten, mischt sie und führt dann mittels einer kleinen, etwa $\frac{1}{2}$ Cubikcent. fassenden Röhre eine vorher mit 1 Aequiv. Schwefelsäure versetzte Lösung von saurem chroms. Kali hinein. Diese absorbirt die schweflige Säure vollständig. Ist die analysirte Substanz stickstoffhaltig, so ist in einem zweiten Versuche die Kohlensäure durch Kalilösung zu bestimmen. Der Rest ist dann Stickstoff (oder atm. Luft). Man muss das chromsaure Salz mit Schwefelsäure versetzen, weil es, indem sich schwefels. Chromoxyd bildet, z. Th. basisch wird und dann Kohlensäure absorbiren könnte, wenn keine stärkere Säure zugegen wäre.

Der nach der Verbrennung in der Röhre zurückbleibende Theil des Gasgemenges ist etwa um $\frac{1}{5}$ kleiner, als das beim Beginn der Operation ausgetriebene Volum von atmosph. Luft.

Die beschriebene Methode ist so leicht auszuführen, dass man mit Hülfe einer einzigen Person, welche die Röhren trocknet, recht gut zu gleicher Zeit zwei Operationen leiten und in $1\frac{1}{2}$ Stunden vollenden kann. Die Verbrennung geht so leicht vor sich, dass man z. B. innerhalb 20 Minuten aus dem Campher circa $3\frac{1}{2}$ Litres Gas, nur schweflige Säure und Kohlens. entwickelte. — Die Uebereinstimmung verschiedener Analysen derselben Substanz nach dieser Methode ist merkwürdig; fast grösser, als bei den eudiometrischen Luftanalysen. Z. B.:

Kampher: Substanz 0,2 Gr., Länge des Verbrennungsrohres 76 Centim., gesammtes Gasvolumen bei 0° und 0‴,76 Luftdruck 0,665 Litr.

	1.	2.	3.
Schweflige Säure	57,40	57,83	57,80
Kohlensäure	42,60	42,17	42,20

Die Formel $C_{20}\ H_{32}\ O_2$ (für diesen Zweck $C_{20}\ H_{28} + H_4\ O_2$) giebt ein Verhältniss der Kohlensäure zur schwefligen Säure = 40 : 54, was mit dem obigen übereinstimmt.

Mannit: Substanz 0,5 Gr., Länge der Röhre 40 Centim., gesammtes Gasvolumen bei 0° u. s. w. 0,766 Litres. Schweflige Säure zur Kohlens. wie 52,33 : 47,67 oder 12 : 13,1; die Formel $C_6\ H_{14}\ O_6$ (d. h. $H_{12}\ O_6 + C_6\ H_2$) giebt 12 : 13.

Die Methode würde sich auch sehr gut eignen, bei Körpern, welche durch trockne Destillation in verschiedene kohlenwasserstoffige Produkte zerfallen, die Phasen dieses Destillationsprocesses zu verfolgen; es würde dazu nur nöthig sein, dass man die trocknen Destillationsprodukte durch eine mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd gefüllte erhitzte Röhre leitete und von Zeit zu Zeit in dem entwickelten Gasgemenge das Verhältniss von schwefliger S. und Kohlensäure ermittelte.

Der einzige Vorwurf, der der Methode gemacht werden könnte, ist nach Persoz der, dass sie eine Quecksilberwanne und kostspielige Messapparate erfordert, also nur Sache der besser gestellten Chemiker sein kann. Man bedenke aber, sagt Persoz, dass eben diese äusserlich gut gestellten Chemiker es jedenfalls auch sind, welche der Wissenschaft den meisten Vorschub zu thun versprechen. *(Ann. de Chim. et de Phys. LXXV. p. 5 — 24.)*

Untersuchungen über das wahre Atomgewicht der Kohle, von Dumas und Stas.

Es ist unsern Lesern bekannt, dass Dumas zuerst bei Gelegenheit der von Pelletier und Walter aus dem Harze dargestellten Kohlenwasserstoffe den sich bei Analyse derselben stets ergebenden Kohlenstoffüberschuss dadurch zu erklären suchte, dass das bisher angenommene Atomgewicht der Kohle zu gross, d. h. also die Zusammensetzung der Kohlensäure durch Berzelius und Dulong unrichtig bestimmt sei. — In dieser Ansicht wurde er noch befestigt durch mehrere scheinbare Anomalien in Anwendung der Substitutionstheorie auf die Zersetzung des Naphthalins durch Chlor, welche verschwinden, wenn man annimmt, das Naphthalin enthalte nicht 95,5, sondern 94 Kohlenstoff. — Er verkannte jedoch nicht, dass die Aenderung des Kohlenstoffatomgewichts nur auf den Grund unzweifelhafter Versuche geschehen dürfe; denn abgesehen davon, dass nun fast alle bisher ausgeführte Analysen, deren Kohlenstoffberechnung, wenn auch die Kohlensäurebestimmung noch so richtig war, auf der frühern Annahme über die Zusammensetzung der Kohlensäure beruhte, anders berechnet werden müssen (indem nämlich der Kohlenstoff um $\frac{1}{50}$ vermindert, die Differenz aber auf den Sauerstoff oder andere Bestandtheile geworfen werden muss, so dass dann viele Körper sauerstoffhaltig erscheinen, von denen man dies bisher nicht annahm), so ist es schon an sich keine Kleinigkeit, eine Bestimmung, welche mit den spec. Gewichten der Kohlensäure, des Sauerstoffs, des Stickstoffs und der atmosph. Luft so enge zusammenhängt, ändern zu wollen, denn alle diese spec. Gew. würden dann (sofern das Mariotte'sche Gesetz richtig ist) auch unrichtig

sein, wenn sich die Analyse der Kohlensäure als unrichtig erweist. Indessen hat DESPRETZ gezeigt, dass die Gase ungleiche Compressibilität durch denselben Druck zeigen, demnach also ihre spec. Gew. nicht direct mit ihrer Zusammensetzung zusammenhängen und die blosse Berechnung der Dichtigkeiten keine sichern Resultate geben kann. — Dass übrigens an den Eingangs erwähnten Anomalien nur die falsche Bestimmung des Kohlenstoffäquivalents Schuld sei, nicht etwa eine Unvollkommenheit der analytischen Methoden oder ein Fehler im Wasserstoffäquivalente, davon hat sich DUMAS überzeugt, in ersterer Beziehung durch die übereinstimmenden directen Resultate der Analysen, in letzterer durch wiederholte genaue analytische und synthetische Versuche über die Zusammensetzung des Wassers. — Es ist bekannt, dass BERZELIUS auf die Ankündigung der von DUMAS mit dem Kohlenstoffäquivalent gemachten Aenderung seine Bestimmung durch Analyse des oxalsauren und kohlensauren Bleioxyds zu verificiren gesucht und allerdings ganz übereinstimmende Resultate erlangt hat. Nach DUMAS kann dies aber nur beweisen, dass die Zusammensetzung des Bleioxyds, auf deren Kenntniss sich jene Versuche stützen, selbst nicht richtig bekannt sei. Der strikte Beweis kann nur geführt werden durch genaue synthetische Versuche, und dies haben nun die Verf. mit aller Sorgfalt ausgeführt. Ihr weiteres Bestreben wird dann dahin gehen, die Analysen der wichtigsten organischen Stoffe zu revidiren und ihre Formeln der neuen Bestimmung gemäss abzuändern. — Dieses neue Kohlenstoffäquivalent ist aber bekanntlich 75 in ganzer Zahl. Man bemerke dann die einfache Relation zwischen $H = 12{,}5$, $C = 75$ und $O = 100$.

Verbrennung des Kohlenstoffs. Die angewendeten Varietäten von Kohlenstoff waren: Natürlicher Graphit, Hohofengraphit und Diamant.

Der reinste Graphit muss vorher noch einem Reinigungsprocesse unterworfen werden, welcher darin besteht, dass man ihn mit Aetzkali glüht, die Masse mit Wasser zerrührt und den ausgeschiedenen Graphit mit vielem Wasser auswäscht, darauf mit Königswasser kocht, auswäscht, trocknet und bei Weissglühhitze in einem Strome trocknen Chlorgases behandelt (wobei sich meist noch Eisenchlorür entwickelt). Der so gereinigte Graphit enthält meist noch farblose Sandkörner, welche nach der Verbrennung gewogen werden müssen. Man darf nie eine Quantität zur Verbrennung abwägen, die nicht vorher noch einmal ausgeglüht und unter einer Glocke neben Schwefelsäure erkaltet ist.

Bei den Diamanten, welche die Verf. sich unter grössern Quantitäten auszuwählen in den Stand gesetzt waren, machte man eine eigne Beobachtung. Alle verbrannte Diamanten hinterliessen nämlich eine Asche, bald als röthlichweisses, schwammiges Netz, bald in strohgelben krystallin. Schüppchen

bald in farblosen krystallinischen Fragmenten. Dieser Rückstand kann nicht von äusserlich anhängenden Theilchen herkommen, da er sich auch bei grössern, sorgfältig gereinigten und mit Königswasser ausgekochten Krystallen zeigte. Er besteht offenbar aus eingeschlossenen Theilchen des Muttergesteins und ist insofern von mineralogisch-geognostischer Wichtigkeit. Sein Gewicht variirt natürlich; er betrug $\frac{1}{2000}$ bis $\frac{1}{500}$ des Diamanten. — Es ist gewiss möglich, dass die wasserhellsten Diamanten ohne allen Rückstand verbrennen, man musste sich aber an die rohen und besonders an die sogenannten *diamants de nature* halten, welche sich nicht schneiden lassen und keine Politur annehmen.

Das Verbrennungsverfahren war sehr einfach. Die dazu angewendeten Apparate sind in Fig. 5, 6 und 7 auf Taf. I dargestellt. Die ersten Verbrennungen des Graphits wurden in dem Apparate Fig. 5 vorgenommen; das Verbrennungsrohr war von starkem grünen Glase und 1 Metre lang, der Graphit befand sich in einem Platinschiffchen. Bei 1 enthielt die Röhre ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Kupferoxyd, bei 2 Kupferoxyd, bei 3 das Schiffchen mit Graphit, bei 4 wieder Kupferoxyd. 5 ein Chlorcalciumrohr, 6 ein Rohr mit Bimssteinpulver, welches, mehrmals mit Schwefelsäure befeuchtet, ausgeglüht und zuletzt wieder mit Schwefelsäure befeuchtet war, 7, 8 Liebig'sche Kaliapparate, 9 ein Rohr mit Aetzkali in Stücken, 10 ein ebenfalls mit Kali gefülltes heberförmiges Rohr.* Die Kohlensäure wurde so allerdings von Feuchtigkeit vollständig befreit.

Bei dem Versuche mit Diamant fürchtete man jedoch, dass die gläsernen Verbrennungsröhren nicht aushalten würden, man wählte daher eine Porcellanröhre, welche zum Weissglühen erhitzt wurde, und zog vor, die Verbrennung in einem Strome von Sauerstoffgas vorzunehmen. Alle fünf Versuche gelangen auch vollkommen. Das Sauerstoffgas musste natürlich, ehe es in das Verbrennungsrohr gelangte, vollkommen von Kohlensäure und Wasser befreit werden. Der Apparat Fig. 7 ist daher folgendermassen eingerichtet: 2 die Flasche mit Sauerstoffgas (welches durch Kalkwasser hineingelassen worden war), 1 eine höher stehende Flasche mit Kalkwasser, welches aus dem Hahne durch eine Röhre allmählig auf den Boden von 2 abfliesst und das Sauerstoffgas austreibt; 3 alkalisches Bimssteinpulver**,

* Nach demselben Princip ist der in Fig. 4 dargestellte Apparat zur Elementaranalyse eingerichtet. 1 chlorsaures Kali und Kupferoxyd, 2 Kupferoxyd, 3 Substanz mit Kupferoxyd gemengt, 4 Kupferoxyd, 5 Chlorcalcium und schwefels. Bimsstein (in den beiden Schenkeln der Röhre) zur Wasserbestimmung; 6 Kaliapparat, 7 alkalisches Bimssteinpulver und festes Kali, 7 mit Kali gefüllter *aspirateur*.

** d. h. ganz grobkörniger Bimsstein mit Kalilauge getränkt.

4 festes Aetzkali, 5 mit Schwefelsäure befeuchtetes Glaspulver, 6 grobes, mit ausgekochter Schwefelsäure befeuchtetes Bimssteinpulver. 7, 8 die im Ofen liegende Porcellanröhre, bei 7 das Platinschiffchen mit dem Diamantpulver, bei 8 oxydirte Kupferdrehspäne enthaltend; 9 schwefels. Bimsstein, 10 und 11 Liebig'sche Kaliapparate, 12 alkalischer* Bimsstein und festes Aetzkali, 13 mit Kali gefüllter *aspirateur*. — In Fig. 6, wo 1 — 4 des Raumes wegen abgebrochen sind, bedeuten 5 — 8 dasselbe, nun ist aber, um noch sicherer alles etwa gebildete Kohlenoxyd zu oxydiren, ein mit Kupferoxyd gefülltes Rohr 9 angefügt, welches während der Operation erhitzt wird. 10 schwefels. Bimsstein, 11 Kaliapparat*, 12 und 13 alkalischer Bimsstein, 14 schwefelsaurer Bimsstein, 15 Kalipulver. Der Verschluss der Porcellanröhre ist in Fig. 9 besonders abgebildet in grösserem Massstabe. Die Verf. überzeugten sich durch vorläufige Versuche, dass die beschriebene Construction mehr als hinreichend ist, die Kohlensäure vollständig zu trocknen und dann vollkommen zu absorbiren; in Fig. 6 nimmt schon die zweite gebogene Röhre 13 kaum noch Kohlensäure auf. — Vor dem Versuche erhitzte man die zu erhitzenden Theile des Apparats, ohne dass Diamant oder Graphit darin war, zum lebhaften Glühen, liess 15 — 20 Litres Sauerstoffgas durchströmen, und verdrängte, als dabei keine Spur Kohlensäure oder Wasser in den Condensatoren aufgenommen wurde, das absorbirte Sauerstoffgas wieder durch einen Strom atmosphärischer Luft. Darauf wurde das Porcellanrohr an einem Ende geöffnet, das Schiffchen mit der zu verbrennenden Substanz hineingestossen, wieder geschlossen, Feuer gegeben und ein Strom von Sauerstoff durchgelassen. Natürlicher Graphit geräth bei Rothglühhitze in lebhaftes Brennen und verwandelt alles Sauerstoffgas vollständig in Kohlensäure, bis er verzehrt ist. — Weit schwieriger verbrennt der Hohofengraphit; während des ganzen Versuchs geht ein Gemenge von Kohlensäure mit vielem freien Sauerstoffgas über. Doch sind sich beide gleich, beide enthalten keinen Wasserstoff; die zur Wasserstoffabsorption dienenden Röhren nehmen gar nicht oder höchst unbedeutend an Gewicht zu. — Die meiste Schwierigkeit macht eine richtige Wägung des Graphits; kalt gewogen enthält er stets etwas Luft oder Feuchtigkeit, und heisse Wägungen sind wegen der erregten Luftströmungen nicht ganz richtig; daher geben denn auch die Versuche mit Graphit das neue Atomgewicht nicht so absolut genau, als der von jener Fehlerquelle freie, in der Kälte richtig zu wiegende Diamant. — Sehr auffallend war es aber, dass der Diamant fast mit derselben Leichtigkeit wie der natürliche Graphit und stets viel leichter, als Hohofengraphit

---

* Es ist besser, nur einen anzuwenden, da der mit Luft von unbekannter Temperatur gefüllte leere Raum der Kaliapparate Fehler veranlassen kann.

verbrannte, so dass das Sauerstoffgas fast vollständig consumirt wurde. Wasserstoff enthält der Diamant nicht; wenigstens wurde bei Verbrennung von 1,5 Grm. Diamant keine wägbare Menge Wasser gebildet.

Resultate:

	Substanz.	Kohlensäure.	Verhältniss O : C.
Natürlicher Graphit:	1,000	3,671	800 : 299,5
von Ceylon.	0,998	3,660	300,5
	0,994	3,645	299,9
	1,216	4,461	299,8
	1,471	5,395	299,9
Käuflicher Graphit:	0,992	3,642	299,5
	0,998	3,662	299,7
	1,660	6,085	300,1
	1,465	5,365	300,5
			Mittel: 800 : 299,93
			Atomgew. 74,98.
Diamant:	0,708	2,598	800 : 299,7
	0,864	3,1675	300,0
	1,219	4,465	300,4
	1,232	4,517	300,0
	1,375	5,041	300,0
			Mittel: 800 : 300,5
			Atomgew. 75,005.

Nimmt man bei den Wägungen des Diamants Rücksicht auf das Gewicht der verdrängten Luft und thut dasselbe bei den Wägungen der condensirten Kohlensäure, so ändern sich diese Verhältnisse nicht.

Es fragt sich nun, soll man das Atomgewicht des Kohlenstoffs mit Gay-Lussac = 37,5, mit Berz. = 75, oder, wie die spec. Wärme der Holzkohle zu verlangen scheint, = 150 setzen. Letzterer Vorschlag ist bei den unsichern Bestimmungen über die spec. Wärme der Kohle noch nicht zu berücksichtigen. Die Wahl zwischen den andern hängt davon ab, ob man den Kohlenstoff dem Wasserstoff assimiliren will. (Kehrt man zu den Aequivalenten zurück, so kann das Kohlenoxyd C O bleiben und ist doch dem Wasser analog constituirt, wie Gay-Lussac will. *D. Red.*)

Details der Versuche.* *a*) Mit Graphit von Ceylon. Das Material kam aus der Sammlung des königlichen Pflanzengartens; es bildete schöne breite Schuppen und war ausserordentlich rein; dennoch wurde es der

* Wegen der Wichtigkeit des Gegenstandes wollten wir diese hier nicht übergehen.

früher beschriebenen Reinigung unterworfen. Die Chlorbehandlung wurde 18 Stunden fortgesetzt; während der ersten 4 Stunden entwickelte sich Eisenchlorür und Chlorsilicium, später nur reines Chlor. — Die erste Verbrennung wurde im Apparate Fig. 5 gemacht, aber ohne die Röhre 6. Man erhielt von 1000 Graphit 3,636 Kohlensäure im ersten Liebigschen Apparate, 0,018 im zweiten, 0,017 in der Röhre 9; in Summe 3,671. Nach der bisherigen Ansicht müssten diese von 1015,76 Kohlenstoff gekommen sein, während man nur 1000 angewendet hatte. Bei der zweiten Verbrennung wurde die Röhre 6 zugefügt, man erhielt jetzt von 0,998 Graphit 3,639 + 0,008 + 0,013 = 3,66 Kohlensäure. — Der dritte Versuch geschah eben so, aber die 1000 Graphit hinterliessen 0,006 Sandkörner, also von 0,994 Kohlenstoff erhielt man 3,630 + 0,005 + 0,010 = 3,645 Kohlensäure. — Die vierte Verbrennung wurde mit dem Apparate Fig. 6 angestellt. Die Porcellanröhre wurde zum Rothglühen erhitzt. Nach beendigtem Versuche liess man längere Zeit ganz trockne atmosph. Luft durch den Apparat strömen. Auch der fünfte Versuch wurde so angestellt; man erhielt in beiden Versuchen von 1,216 Substanz 4,404 + 0,042 + 0,015 = 4,461, und von 1,472 Substanz (*minus* 0,001 Sand) 5,359 + 0,016 + 0,020 = 5,395 Kohlensäure.

b) Mit künstlichem Graphit. Der künstliche Graphit war aus einer grossblättrigen mit Holzkohlen erblasenen weichen Roheisenmasse. Man zog das Eisen durch Salzsäure aus, kochte dann noch in Königswasser, darauf längere Zeit in starker Kalilauge, wusch gehörig aus und liess eine 16stündige Behandlung mit Chlorgas in der Weissglühhitze folgen. Auch hier gelang es nicht alle Kieselerdekörner zu entfernen. Der so gereinigte Graphit stellte schöne, grosse, sehr glänzende aber hie und da angefressene Blätter dar. Die beiden ersten Versuche wurden im Apparate Fig. 5., die beiden letzten im Apparate Fig. 7 angestellt.

Versuch.	Substanz.	Sand.	Kohlens. im ersten Kaliapparate.	im zweiten.	in der Röhre.	Summa.
1	0,993	0,001	3,623	0,008	0,013	3,652
2	0,999	0,001	3,646	0,011	0,005	3,662
3	1,665	0,005	6,017	0,034	0,034	6,085
4	1,465	—	5,290	0,063	0,006	5,365

Im letzten Versuche betrug die ganze, vom Wasser herrührende Gewichtszunahme der Röhre 9 0,002.

c) Mit Diamant. Der erste Versuch wurde mit dem Apparat Fig. 7 angestellt, die andern mit dem Apparat Fig. 6. Versuch 1: 0,717 Diamantsplitter, 0,009 Rückstand; 2,532 + 0,017 + 0,042 Kohlens., 0,007 Wasser, fortgerissen aus der Kalilauge und wieder abgesetzt in der Schwefelsäure. —

Versuch 2: 0,886 roher Diamant in 18 Körnern, 0.865 Gewicht desselben nach dem Kochen in Königswasser und Ausglühen, 0,001 Rückstand; 3,127 + 0,0145 + 0,021 Kohlens., 0,005 Wasser in der Schwefelsäure. — Versuch 3: 1,221 roher Diamant in 6 grossen Krystallen, auch nach dem Kochen mit Königsw. und Glühen, 0,002 Rückstand, 4,497 + 0,021 + 0,030 Kohlensäure, 0,067 Wasser in der Schwefelsäure. — Versuch 4: 1,223 Diamant in 2 rohen und 3 geschnittnen Diamanten. 0,001 Rückstand, 4,517 Totalgewicht der Kohlensäure, auf einmal mit der Fortinschen Waage gewogen; 0,001 Wasser in der ersten Röhre, was vom Wasserstoff des Diamanten herrühren musste. — Versuch 5: 1,377 Diamant in kleinen Körnern nach dem Kochen mit Königswasser und Glühen, 0,002 Rückstand, 0,001 Wasser, 5,042 gesammte Kohlensäure.

1 Gr. Diamant verdrängt 0,3 Cub. Cent. Luft = 0,0004 Gr., wiegt also eigentlich 1,0004 Grm. — 59,361 Kalilauge von 1,4691 sp. Gew. absorbirten die Kohlensäure und wurden dadurch zu 65,408 von 1,5831; daher das Volumen der absorbirten 41,35 *minus* 40,44 = 0,91 Cub. Cent. 1 Gr. in Kalilauge condensirte Kohlensäure hat also ein Vol. von 0,15 Cub. Cent.; da nun 1 Gr. Diamant 3,666 Kohlensäure giebt, so sind letztere = 0,55 Cub. Cent. = 0,0007 Luft. Man sieht daraus, dass durch die Vernachlässigung der Correctionen für die verdrängte Luft kein Fehler begangen wird, der über die überhaupt stattfindenden Wägungsfehler hinausgeht. — Bei organischen Analysen solcher Körper, welche leichter oder nicht schwerer als Wasser sind, wird aber diese Correction nicht vernachlässigt werden dürfen.

Folgerungen für die Elementaranalyse. Ganz genau angestellte frühere Analysen würden nun nach dem neuen Kohlenstoffäquivalente wie gesagt andere Resultate geben. Doch giebt es viele Körper, deren Formeln in allen Beziehungen so festgestellt erscheinen, dass man voraussieht, sie werden richtig bleiben. Dass hier die Analyse bei Berechnung nach dem Atomgewichte doch die richtige Formel gab, kann natürlich nur daran liegen, dass man durch einen Fehler der Analyse einen Kohlenstoffverlust erlitt, welcher die Fehler der Berechnung ausglich. Der Kohlenstoffverlust bei der jetzt gewöhnlichen Methode der Elementaranalyse hat aber folgende Quellen: Es setzt sich unverbrannter Kohlenstoff hier und da ab, weil es an Sauerstoff mangelt; es bildet sich etwas Kohlenstoffkupfer; die Kalilauge absorbirt die Kohlensäure nicht vollständig; die zuletzt durch den Apparat strömende atmosphärische Luft reisst etwas Wasser aus der Kalilauge mit fort. — Diese analytischen Fehler, welche künftig nicht mehr durch falsche Berechnung ausgeglichen werden können, vermeidet man, wenn man 1) dreimal mehr Substanz zu einer Analyse nimmt, als früher; 2) nach der Analyse einen

Strom reines Sauerstoffgas durch den Apparat streichen lässt und dann erst atmosphärische Luft durchleitet; 3) die Absorptionsapparate einrichtet, wie Fig. 4 (s. oben) dargestellt ist. Die Röhre 5 ist in Fig. 10 besonders dargestellt: 1 ein leeres Glasrohr, 2 Chlorcalcium, 3 schwefelsaurer Bimsstein. — Man wird finden, dass die nach dieser Methode angestellten Analysen merkwürdig übereinstimmen, sowohl unter einander, als mit den unter Benutzung des neuen Kohlenstoffäquivalents berechneten Resultaten. Als Beweise mögen folgende Analysen des Naphthalins, Benzins, Kamphers, der Benzoësäure und Zimmtsäure dienen. Die Füllung der Verbrennungsröhre geschah dabei ganz wie oben angegeben. Man erhitzte zuerst das Kupferoxyd vor und hinter der Substanz bis zum Weissglühen, dann das Gemenge. Zur Verbrennung nahm man sich mindestens 6 Stunden Zeit; nachher erhitzte man das chlorsaure Kali bis das Erglühen des oxydirenden Kupfers aufhörte und liess dann noch etwa 1000 Cub. Cent. durchstreichen. Die angewendete Menge von Substanz betrug nie unter 0,5 meist über 1 Grm. — Zu leugnen ist nicht, dass die beschriebene Methode die zuletzt so gerühmte und verführerische Leichtigkeit und Schnelligkeit der Elementaranalysen wieder aufhebt; nicht aber ohne diesen Verlust durch überraschende Präcision der Resultate zu ersetzen.

(Schluss in der nächsten Nummer.)

Kleinere Mittheilungen.

Veratrumsäureäther ist von H. Will auf die für dergleichen Aetherarten bekannte Weise erhalten worden. Er ist dick und ölig, im reinen Zustande fest, strahlig krystallinisch; bei 42° schmelzbar, fast geruchlos, von bitterlich-brennendem Geschmacke, in Wasser kaum, in Weingeist leicht löslich, aus letzterem in Nadeln krystallisirbar. Er ist brennbar, nicht ohne Zersetzung flüchtig, giebt mit Kali erhitzt Alkoholdämpfe. Spec. Gew. bei 18° C. = 1,141. Zusammensetzung:

C	62,91	62,79	22 =	1681,57	63,30
H	6,58	6,66	28 =	174,71	6,59
O	30,51	30,55	8 =	800,00	30,11
	100,00	100,00		2656,28	100,00

(Ann. der Ch. und Pharm. XXXVII. p. 198 — 200.)

Darstellung von Brom- und Jodwasserstoffsäure, von Glover. Festes Brom- und Jodbaryum werden von Schwefelsäure unter Entwicklung von Brom oder Jodwasserstoffsäure zersetzt, ohne dass hierbei Jod frei wird. Der Verf. schlägt deshalb diese Salze zur Darstellung der obigen Wasserstoffsäuren vor. *(Ann. der Ch. u. Pharm. XXXVII. p. 201.)*

Normales Arsen im thierischen Körper. Danger und Flandin behaupten gegen Devergie, dass die Annahme eines normalen Arsengehalts in der thierischen Substanz eine Täuschung sei, verursacht durch die

den Arsenanflügen ähnlichen Flocken, welche gewisse bei der trocknen Destillation thierischer Körper sich bildende Ammoniakverbindungen zu bilden pflegen. Ausführliches über diesen Gegenstand haben wir wahrscheinlich von den Verfassern zu erwarten. *(Temps* 1841, *Févr.* 18.)

Analyse des Füreder Säuerlings. Dr. Sigmund in Wien fand in einem Wiener Civilpfunde des Sauerbrunnens von Füred: 6,98 Gr. kohlens. Kalk, 1,10 kohlens. Magnesia, 0,38 kohlens. Eisenoxydul, 1,10 bas. kohlens. Natron, 6,30 schwefels. Natron, 1,08 Chlornatrium, 0,26 Kieselerde, 0,19 Thonerde. Die freie Kohlensäure betrug 43,4 Wiener Cub. Zoll, doch ist der Gehalt davon sehr wechselnd, selbst nach den Tageszeiten. *(Oesterr. medic. Wochenschr.* 1841. *No.* 3.)

Verbindungen des Berberins mit Säuren. Kemp hat krystallisirbare Verbindungen des Berberins mit Schwefelsäure, Salpeters., Salzs., Essigs., Oxals., Weins. und Pikrinsalpeters. dargestellt, blos durch Vermischung einer heissen Lösung von Berberin in Alkohol von 0,831 mit einigen Tropfen der sehr verdünnten Säure. — Die Verbindungen sind neutral, bilden zuweilen deutliche Prismen, sind bitter, fast sämmtlich goldgelb, nur die schwefelsaure orangegelb, die pikrinsalpetersaure braungelb. *(B. R. XXXIII. p.* 118 — 120.)

Ueber *Balsamum Copaivae*, von A. Herrschel. Die Sorte von Balsam, welche seit zwei Jahren über England bezogen wird, zeichnet sich durch hellere Farbe, besonders aber durch eine weit dünnflüssigere Consistenz gegen der frühern aus, den Geruch beurkundet eine vollkommen gute Qualität, aber dennoch widerstanden Proben desselben allen bis jetzt üblichen Reagentien, so dass sich von allen Seiten Klagen dagegen erhoben. Es erklärt sich dieser Umstand wohl aus der Thatsache, dass *Bals. Copaivae* nicht mehr so alt, wie früher, bei uns vorkommt, und dadurch noch nicht dasselbe Ansehen und vielleicht auch nicht genau dieselben chemischen Bestandtheile besitzt. Im Handel war *Bals. Copaivae* früher perfect, wenn es 1 — 2 Jahre alt war, die Preise sind aber seit 3 Jahren so hoch gewesen, dass Alles, was erzeugt wird, in weniger denn 2 Monaten in London zu Markte kommt. Es ist durch Berichte erwiesen, dass direct von Para noch niemals verfälschtes *Bals. Copaivae* eingeführt wurde, und wohl aus dem Grunde, weil Oel dort theurer als Balsam ist. Die englischen Droguisten begnügen sich mit dieser Versicherung. Dagegen wird an von Newyork angebrachtem Balsam die Papierprobe angewendet, indem man ein Stückchen Papier in *Bals. Copaivae* taucht, und dasselbe am Feuer trocknet; kann man flüchtig darauf schreiben, und sind sodann Geschmack, Geruch und Ansehen als gut erkannt, so wird die Aechtheit constatirt. *(Jahrb. für prakt. Pharm.* 1841. *p.* 215.)

Mittel, um trübes oder unreines *Ol. Papav.* zu läutern, von Eglinger. Auf 5 Pfd. *Ol. Papav.* nimmt man 2 Pfd. *Lac vaccin.* und lässt beides zusammen eine Viertelstunde gut kochen. Dann stellt man es vom Feuer, damit es abkühle und sich setze. Hierauf wird es noch lauwarm durch einen Filtrirhut auf Bouteillen gefüllt. Nach einigen Tagen wird dieses Oel dann die Helle und den Geschmack von gutem *Ol. Olivar.* haben. *(Jahrb. für prakt. Pharm.* 1841. *p.* 216.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu beziehen.

Hierbei eine Steindrucktafel N°. I.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central  Blatt.

15. Mai 1841. №. 20.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Untersuchungen über das wahre Atomgewicht der Kohle, von Dumas und Stas. (Schluss.)

Analysen des Naphthalins.

Substanz	0,500	0,713	0,736	0,700
Wasser	0,281	0,406	0,417	0,398
Kohlensäure	1,724	2,453	2,537	2,409

In 100

nach Berz.	H	6,24	6,3	6,29	6,31	16 =	100	6,2
	C	95,40	95,2	95,98	95,22	20 =	1530	93,8
		101,64	101,5	101,67	100,53		1630	100,0
nach Dumas	H	6,24	6,3	6,29	6,31	16 =	100	6,25
	C	94,09	93,8	93,86	93,84	20 =	1500	93,75
		100,26	100,1	100,15	100,15		1600	100,00

Benzin: Substanz 1,171; Wasser 0,821; Kohlensäure 3,958.

	Nach Berz.	Nach Dumas			
H	7,70	7,7	12 =	75	7,7
C	93,53	92,2	12 =	900	92,3
	101,23	99,9		975	100,0

Kampher:

Substanz	1,011	1,007	1,006
Wasser	0,959	0,956	0,960
Kohlens.	2,931	2,918	2,911

In 100

nach Berz.	C	80,21	80,17	80,06	20	=	1530	79,27
	H	10,52	10,57	10,65	32	=	200	10,36
	O	9,27	9,26	9,28	2	=	200	10,37
		100,00	100,00	100,00			1930	100,00
nach Dumas	C	79,05	79,02	78,91	20	=	1500	78,95
	H	10,52	10,57	10,65	32	=	200	10,52
	O	10,43	10,41	10,44	2	=	200	10,53
		100,00	100,00	100,00			1900	100,00

Benzoësäure:			
	Substanz	1,100	1,106
	Wasser	0,489	0,496
	Kohlens.	2,782	2,797

In 100

nach Berz.	O	69,98	69,97	10	=	1071,28	69,25
	H	4,93	4,97	12	=	75,00	4,86
	O	25,09	25,06	4	=	400,00	25,89
		100,00	100,00			1546,28	100,00
nach Dumas	C	68,96	68,96	14	=	1050,00	68,86
	H	4,93	4,97	12	=	75,00	4,91
	O	26,11	26,07	4	=	400,00	26,23
		100,00	100,00			1525,00	100,00

Diese Analysen zeigen besonders, dass die trotz des Fehlers des Atomgewichts von C doch richtigen Formeln von Liebig & Wöhler nur richtig wurden, weil die Fehler der Methode jenen Fehler compensirten.

Zimmtsäure:			
	Substanz	0,900	1,200
	Wasser	0,444	0,590
	Kohlens.	2,402	3,198

In 100

nach Berz.	C	73,85	73,74	18	=	1377,0	73,38
	H	5,47	5,45	16	=	100,0	5,33
	O	20,68	20,81	4	=	400,0	21,29
		100,00	100,00			1877,0	100,00
nach Dumas	C	72,78	72,67	18	=	1350,0	72,96
	H	5,47	5,45	16	=	100,0	5,40
	O	21,75	21,88	4	=	400,0	21,64
		100,00	100,00			1850,0	100,00

(*Ann. de Chim. et de Phys. Trois. Sér. I. p.* 1 — 54.)

Payen's Apparat zur organischen Elementaranalyse.

Dieser in Fig. 8 auf Taf. I abgebildete Apparat ist nur eine Veränderung des in der vorigen Abhandlung von Dumas vorgeschlagenen.

a ist eine Retorte von grünem Glase, welche auf dem etwa 10 Centim. weiten centralen Loche eines Deckels ruht, der den die Weingeistlampe umgebenden, mit Zuglöchern versehenen Blechcylinder oben schliesst. In dieser Retorte wird durch Erhitzung von chlorsaurem Kali Sauerstoffgas entwickelt. Mit dem Halse der Retorte ist das ausgezogene Ende des gläsernen Verbrennungsrohres *b b'* verbunden. Das Verbrennungsrohr ist ohne die 15 — 20 Centim. lange ausgezogene Parthie 90 — 95 Centim. lang und $1\frac{1}{2}$ Centim. weit. Der Theil *f g* ist mit dünnem Messingblech (Rauschgold) umwunden; der Theil *f e*, 34 Centim. lang, ist mit einem Drahtnetz (auf dem Quadratcentim. 6 Ketten und 6 Schussdrähte von 5 Decimillim. Dicke enthalten) umgeben. Durch einige Windungen von Messingdraht sind diese Umhüllungen befestigt. *h* enthält in der ersten Kugel Amianth und etwas Chlorcalcium, in der Röhre Chlorcalciumstücke von abnehmender Grösse und in der zweiten Kugel Chlorcalciumpulver; im Halse folgt dann ein Amianthpfropf. *i* ist ein nur durch Zahl und Disposition der Kugeln vom Liebigschen abweichender Kaliapparat; *j* endlich enthält Aetzkalistückchen von abnehmender Grösse und zuletzt einen Amianthpfropf.

Die Retorte wird erst einigemal mit glühendheissem Kupferoxyd ausgespült *(rincée)*, dann 15 Gr. trocknes zerstossenes chlors. Kali hineingebracht. — Auch das Verbrennungsrohr spült man mit Kupferoxyd, versieht es mit seinen Umhüllungen, bringt dann von *c* — *d* oxydirte Kupferdrehspäne, *d* — *e* feines noch heisses Kupferoxyd, dann eine Lage kaltes Oxyd, hierauf 10 — 12 Centim. kaltes Oxyd und darin die zu verbrennende Substanz, wieder 8 — 10 Centim. kaltes Oxyd, dann heisses Oxyd, welches man etwas festrüttelt, bis 10 Centim. vom Ende und nun bis zuletzt oxydirte Kupferfeile, die etwas eingedrückt wird. Man bringt nun das Rohr auf den Ofen, verbindet es mit der Retorte und den Absorptionsapparaten, schützt den Pfropf am vordern Ende durch einen Schirm und giebt Feuer. Zuerst erhitzt man das Kupferoxyd vor, dann hinter der Substanz, zuletzt die Substanz selbst. Die Gasentwicklung darf nur langsam geschehen. Hört sie auf und erscheint die Röhre mit Kohle überzogen, so erhitzt man nun auch die Retorte allmählig. Das Sauerstoffgas verbrennt erst die Kohlenstoffreste und oxydirt dann das Kupfer wieder. Man fährt fort, bis alles Leuchten innerhalb der Röhre aufhört. Um den hintersten Theil des Verbrennungsrohres besser vor der Hitze zu schützen, kann man ihn rechtwinklig umbiegen.

Als Vortheile dieser Methode rühmt Payen: Man kann alle grüne

Glasröhren anwenden; das Metallgewebe hält das erweichte Glas und gestattet doch noch eine Beobachtung des Innern; die Sauerstoffentwicklung lässt sich sehr leicht reguliren und geschieht bequemer, als in der Röhre selbst; alle Dämpfe flüchtiger Chlorüre werden vermieden; die metallische Hülle der Röhre vertheilt die Hitze gleichförmiger.

Der Verf. hat folgende Analysen des Cholesterins nach dieser Methode ausgeführt:

	Substanz	0,638	0,812	0,517
	Wasser	1,962	2,495	1,590
	Kohlensäure	0,682	0,870	0,552
Nach Berz.	C	85,09	85,06	85,09
	H	11,85	11,89	11,84
	O	3,06	3,05	3,07
		100,00	100,00	100,00
Nach Dumas	C	83,86	83,79	83,86
	H	11,85	11,89	11,84
	O	4,29	4,32	4,30
		100,00	100,00	100,00

(*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. I. p.* 54 — 58.)

Deville's kleiner Gasometer.

Dieser in Fig. 13 und 14 auf Taf. I dargestellte Apparat ist vorzüglich bestimmt, um nach Beendigung einer Verbrennung mit Kupferoxyd noch einen Strom Sauerstoffgas durchgehen zu lassen und damit die Analyse zu beendigen.

Er besteht aus einer dreifach tubulirten Flasche von 8 — 10 Litres Inhalt. Durch die mittlere Tubulatur geht das Rohr *A* fast bis auf den Boden; es trägt oben den Trichter *B* und ist durch den Hahn *R* verschliessbar. Ist die Flasche mit Gas gefüllt und man giesst Wasser in den Trichter und öffnet dann den Hahn, so wird das Gas durch das Wasser genöthigt, durch die in die eine Seitentubulatur eingefügte Röhre *D* in die Verbrennungsröhre zu treten. Dies geschieht jedoch nicht unmittelbar, sondern durch einen Trockenapparat. Dieser ist eine gebogene Röhre *G J I*, welche in einem Schenkel eine Röhre *H* enthält, die unten zu und durch einen Amianthpfropf gestützt, oben offen, mit Schwefelsäure gefüllt ist und in welche das Ende der Röhre *D* eintaucht. Im Uebrigen enthält das Rohr *G J I* Aetzkali in Stückchen. Dieser ganze Apparat wird von einigen an

die Flasche angekitteten Korken getragen und gehalten. Aus I gelangt das Gas in das biegsame Rohr *K K*, welches in einem gläsernen Mundstücke *L* endigt. In diesem sitzt der durchbohrte Kork, welchen man in das ausgezogene Ende des Verbrennungsrohres steckt. — Durch die dritte Tubulatur gehen die zur Füllung dienenden Röhren; durch *E* kommt das Gas aus der Retorte, durch *F* fliesst das Wasser aus.

Der Verf. räth, bei Analysen nicht eher das ausgezogene Ende der Verbrennungsröhre abzubrechen und mit dem Gasometer zu verbinden, als bis in der That der Druck im Innern geringer wird, wie aussen; der Gasstrom, den man sehr leicht durch das Aufsteigen der Blasen in der Röhre *H* controliren kann, werde durch den Hahn *R* regulirt. (*Ann. de Chim. et de Phys. Trois. Sér. I. p.* 59.)

Ueber das Verhalten des Kupfers, Kupferoxyds und Chromchlorids zu Ammoniakgas (Stickstoffkupfer und Stickstoffchrom), von SCHRÖTTER.

1) Kupfer und Ammoniakgas. Dass sich Kupfer in Ammoniakgas dem Ansehen nach verändert, hat früher THÉNARD, neuerdings wieder PFAFF gezeigt, dabei aber die Bildung von Stickstoffkupfer bekanntlich ersterer geleugnet, letzterer angenommen. Der Verf. fand THÉNARDS Ansicht richtig; doch erhielt er Stickstoffkupfer durch Behandlung von Kupferoxyd mit Ammoniakgas, wie man weiterhin sehen wird. Zu den Versuchen mit dem Metall wandte er Kupfer an, das durch Reduction von Kupferoxyd mittels Wasserstoffgas erhalten wurde, und zwar bei möglichst niedriger Temp., um dem Kupfer die grösste Lockerheit zu geben. Nachdem die Reduction des Metalls vollständig erfolgt war, liess man wohl getrocknetes Ammoniakgas so lange über dasselbe gehen, bis alle anderen Gase aus dem Apparate verdrängt waren; dann erst wurde es erhitzt, und zwar nur so stark, als eben nothwendig war, um das Ammoniakgas zu zerlegen. Das Gasgemenge wurde erst, nachdem die Operation längere Zeit gedauert hatte, in einem Gasometer aufgefangen. Das bei diesem und allen folgenden Versuchen gebrauchte Ammoniak wurde durch Erwärmung eines möglichst concentrirten Salmiakgeistes erhalten. Man zog dies der unmittelbaren Bereitung aus Salmiak und Kalkhydrat vor, theils weil man auf diese Art das Gas reiner erhält, theils auch, weil man die Entwickelung desselben vollkommener in seiner Macht hat.

Man liess das Gas mittels einer in eine feine Spitze ausgezogenen Röhre zuerst durch Schwefelsäure streichen, um es von einer sehr geringen

Menge Thiertheer zu befreien, die demselben sehr hartnäckig anhängt, dann ging es noch über Chlorcalcium in die mit Kupferoxyd gefüllte, etwa 3 Fuss lange, gehörig stark erhitzte Glasröhre. Das gebildete Wasser wurde, wie bei den organischen Analysen, bestimmt und das Gas über einer concentrirten Kochsalzlauge aufgefangen. Der ganze Apparat wurde, zur Vertreibung der atmosphärischen Luft, mit Kohlensäure gefüllt.* Drei nach einander angestellte Versuche gaben, nachdem alle Correctionen gemacht waren, folgende Resultate:

Wasserstoff	37,439;	37,439;	37,439
Stickstoff	178,660;	179,600;	179,945

Beide Stoffe stehen also nahe in demselben Verhältnisse wie im Ammoniak, in welchem auf 37,439 Wasserstoff 177,036 Stickstoff kommen.

Um ganz sicher zu sein, dass die oben gefundene grössere Menge des

---

* In Fig. 11 ist *a* der Gasometer, welcher das zu untersuchende Gas enthält, *b* die Flasche, aus welcher die Kohlensäure entwickelt wird, *c* diejenige, welche die Schwefelsäure enthält. *d* ist eine gehörig lange Chlorcalciumröhre, *e* die das Kupferoxyd enthaltende Verbrennungsröhre. *f* ist die gewogene Chlorcalciumröhre und *g* eine dieser ähnliche, welche nur dazu bestimmt ist, zu verhindern, dass die erstere während der Operation von Aussen Feuchtigkeit anzieht. Beim Beginne der Untersuchung wird an die Verbrennungsröhre eine Röhre, deren Ende unter Wasser geleitet wird, angesteckt und zuerst aus dem Gasometer etwas Gas gelassen, um die atmosphärische Luft aus der Röhre *h*, welche in eine feine Spitze ausgezogen ist und bis an den Boden der Flasche reicht, zu vertreiben. Dann wird Kohlensäure entwickelt und der Hahn *k* erst geöffnet, wenn beim Sicherheitstrichter bereits durch einige Zeit Kohlensäure entwichen ist. Das Ende der Röhre *l* ist ebenfalls in die Schwefelsäure getaucht, um die Flasche, in welcher die Kohlensäure entwickelt wird, immer von den übrigen Theilen des Apparates abgesperrt zu erhalten. Nun erhitzt man die Verbrennungsröhre bis zum Glühen, und leitet so lange Kohlensäure durch den Apparat, bis eine Probe derselben fast ganz von Aetzkali absorbirt wird. Ist dies der Fall, so entfernt man die anfangs vorgelegte Röhre, ersetzt sie durch die Röhre *f* und legt einen Recipienten vor. Dann schliesst man den Hahn *k*, öffnet aber dafür den Hahn am Gasometer, jedoch nur so weit, dass das Gas langsam in die Verbrennungsröhre gelangt. Nachdem dies etwa mit 450 Cub. Centim. geschehen ist, schliesst man den Hahn des Gasometers und lässt wieder Kohlensäure in den Apparat treten, bis derselbe damit angefüllt ist. Hat man die Chlorcalciumröhre entfernt und gewogen, so kann man sie durch eine neue ersetzen, und so, ohne etwas an dem Apparate zu ändern, den Versuch wiederholen. Da es sehr schwer hält, alle atmosphärische Luft vollständig aus dem Apparat zu verdrängen, so ist es, bevor man das zu untersuchende Gas aus dem Gasometer treten lässt, nothwendig, zu bestimmen, wie viel davon zurückblieb. Dieselbe Bestimmung ist auch nach dem Versuch zu machen. Hierdurch wird man in den Stand gesetzt, die Menge des Stickstoffs der Wahrheit sehr nahe zu bringen.

Stickstoffs nur in der Methode der Untersuchung ihren Grund habe, zerlegte man Ammoniakgas, indem man es durch eine glühende Porcellanröhre leitete, in welcher nichts anderes als Porzellanstücke enthalten waren. Man erhielt auf diese Weise:

Stickstoff	177,96;	180,120
Wasserstoff	37,439;	37,439

also fast eben so viel mehr Stickstoff, als im vorigen Falle.

Diese Versuche beweisen hinreichend, dass durch die Einwirkung des Kupfers das Verhältniss der Bestandtheile des Ammoniaks nicht geändert wurde, dass sich also das Kupfer weder mit dem Wasserstoff, noch mit dem Stickstoff desselben verbunden haben konnte.

Um die chemische Beschaffenheit des veränderten Kupfers zu prüfen, wurden 2,212 Gramm desselben in Salpetersäure gelöst, und das durch Abdampfen der Lösung erhaltene salpetersaure Kupferoxyd durch Erhitzung in Kupferoxyd verwandelt. Dieses wog 2,7642 Gr., welchen 2,2066 Kupfer entsprechen. Der Gewichtsunterschied des genommenen und wieder erhaltenen Kupfers beträgt also nur 0,0054, was so wenig ist, dass es wohl auf den bei ähnlichen Arbeiten fast unvermeidlichen Verlust gerechnet werden darf. Bei Anwendung von Kupferblech, welches durch diese Einwirkung ganz spröde und an der Oberfläche krystallinisch geworden war, betrug diese Differenz nur 0,003 Gr. Hiermit ist auch die von Thenard angeführte Beobachtung in Uebereinstimmung.

Bei einigen Versuchen ergab sich keine Gewichtsveränderung, bei andern eine bis zu 0,0015 gehende Gewichtszunahme, und bei noch andern eine bis 0,003 Gr. steigende Gewichtsabnahme des Kupfers, das bei allen Versuchen 10 Gramme betrug, woraus man sieht, dass die Gewichtsveränderung eine nur von zufälligen Umständen herrührende ist. Kupfer, welches in Ammoniakgas längere Zeit im Fluss erhalten wurde, zeigte zwar einen Gewichtsverlust von 0,46 p. c.; an dem Porcellanschiffchen aber, in welchem es sich befand, konnte man deutlich kleine Kupferkügelchen bemerken, die hinreichen, diesen Verlust zu erklären. Das Kupfer hatte sich aber hierbei in seinen physikalischen Eigenschaften nicht im mindesten verändert.

2) Kupferoxyd und Ammoniak. Um das gegenseitige Verhalten dieser beiden Körper bei höherer Temperatur zu beobachten, wurde gut getrocknetes Ammoniakgas über Kupferoxyd geleitet, das sich in einer etwa 3 Fuss langen Glasröhre befand, die mit einem pneumatischen Apparate in Verbindung stand. Da man vor Allem den Einfluss der Temperatur kennen lernen wollte, der in diesem Falle von grosser Wichtigkeit zu sein schien, so erhitzte man, nachdem die atmosphärische Luft durch das Ammoniak verdrängt war, den vordern Theil der Röhre, wo das Gas eintrat, nur sehr

gelinde; noch vor dem Glühen fand Wasserbildung und Entwickelung von Stickgas statt, ohne dass eine Reduction des Kupferoxyds bemerkbar gewesen wäre. Als man den hinteren Theil der Röhre stärker erhitzte, trat die Reduction ein, und nun erfolgte starke Wasserbildung und Stickgasentwickelung. Nachdem der Apparat bei fortgesetztem Hindurchleiten von Ammoniak erkaltet war, zeigte sich, dass an dem am schwächsten erhitzten Theile der Röhre das Kupferoxyd theilweise in ein grünes Pulver verwandelt war, während sich an dem stärker erhitzten nur reducirtes Kupfer befand. Als man das grüne Pulver in einer Röhre über der Weingeistlampe erhitzte, trat noch vor der Glühhitze eine schöne Feuererscheinung ein, wobei sich dasselbe unter rascher Entwickelung von Stickgas wieder in metallisches Kupfer verwandelte. Alles dieses deutet darauf hin, dass das grüne Pulver eine Verbindung von Stickstoff mit Kupfer ist, und da dies die folgenden Untersuchungen auch bestätigen, so wollen wir dasselbe schon jetzt immer Stickstoffkupfer nennen.

Wie man sieht, ist der hier beschriebene Versuch ganz derselbe, den Berzelius, veranlasst durch die Versuche Savart's, anstellte.*

Das Stickstoffkupfer ist ein ziemlich schwarzes, zartes Pulver, das bei einer Temperatur von etwa 300° unter Entwickelung eines schönen rothen Lichtes in Kupfer und Stickstoff zerfällt, dem Stickstoffoxydgas beigemengt ist wenn die Verbindung noch Kupferoxyd enthält. Die obige Temperatur der Zerlegung gilt jedoch nur, wenn sich das Stickstoffkupfer in atmosphär. Luft befindet, denn in anderen Gasen, wie in Kohlensäure und in Ammoniakgas ist die Temperatur, bei welcher es zerlegt wird, höher, in Sauerstoff niedriger, als in atmosphärischer Luft. Durch Druck, Stoss oder Reibung erfolgt keine Zerlegung.

Die Säuren wirken zerlegend, wie die Wärme, auf das Stickstoffkupfer. Bringt man z. B. Schwefelsäure mit demselben zusammen, so findet eine heftige Entwickelung von Stickgas statt, während das Kupfer metallisch zurückbleibt. Eben so wirken die übrigen Säuren, nur ist die Reaction bei denjenigen, welche das Kupfer auflösen, wie bei der Salpetersäure, noch viel heftiger. Je verdünnter die Säuren sind, desto schwächer ist ihre Einwirkung.

Wird das Stickstoffkupfer in trocknes Chlorwasserstoffgas gebracht, so erhitzt es sich stark und es bildet sich Kupferchlorid und Chlorammonium. In Chlorgas verhält es sich eben so, nur dass der Stickstoff entweicht.

Bei Ammoniak erfolgt keine Gasentwickelung, dasselbe färbt sich indess nach und nach blau.

---

* Jahresber. IX. 131.

Die Bildung des Stickstoffkupfers findet schon lange vor der Siedhitze des Leinöls und zwar bei 250° C. statt, während die Reduction des Kupferoxydes durch Wasserstoffgas erst bei der Siedhitze selbst eintritt. Der grössere oder geringere Grad der Vertheilung, in welchem man das Kupferoxyd anwendet, hat aber sowohl auf die Temperatur der Reduction desselben durch Wasserstoffgas, als auf die Leichtigkeit seiner Umwandlung in den neuen Körper einen wesentlichen Einfluss. Viel später und nur sehr unvollkommen erfolgt diese bei Anwendung eines durch starkes Erhitzen des salpetersauren Salzes erhaltenen Kupferoxydes, weswegen man immer ein durch Fällung einer heissen Lösung des salpetersauren Kupfersalzes mit Aetzkali und nachheriges Kochen derselben bereitetes Kupferoxyd wählte. Trotz dieser Vorsichtsmassregel bleibt es dennoch sehr schwer, ein von Kupferoxyd ganz freies Stickstoffkupfer zu bereiten. Nachdem nämlich die Einwirkung des Ammoniaks längere Zeit — etwa 8 Stunden — gedauert hat, hört alle Wasserbildung auf und tritt erst wieder ein, wenn das Pulver gut durch einander geschüttelt wird, was gegen das Ende der Operation sogar schon nach etwa drei Stunden wiederholt werden muss, und nebstdem ist es noch nothwendig, dasselbe einige Mal in der Reibschale zu reiben. Zur Erzeugung von 20 Gramm Stickstoffkupfer ist die Einwirkung des Ammoniaks durch 120 Stunden erforderlich. Wendet man statt Kupferoxyd das Hydrat oder das kohlensaure Salz desselben an, so erwärmen sie sich schon bei der Berührung mit dem Ammoniak, und das Hydratwasser entweicht; steigert man die Temperatur des Oelbades aber rasch, so erfolgt bei 210° eine sehr heftige Einwirkung des Ammoniaks, wodurch die Temperatur einen Grad erreicht, bei welchem das sich bildende Stickstoffkupfer sogleich wieder zerlegt wird. Es entwickeln sich dabei tumultuarisch sowohl Wasserdämpfe als Stickgas, das meistens von Stickstoffoxydgas begleitet ist, während ein Gemenge von Kupfer und Kupferoxydul zurückbleibt. Steigert man indess die Temperatur langsam, bis bei 180° kein Wasser mehr entweicht, so kann man dann, ohne mehr eine heftige Zerlegung befürchten zu dürfen, die Temperatur so weit steigern, als es das Leinöl gestattet.

Die Analyse dieses interessanten Körpers bot manche Schwierigkeit dar. Vor Allem war es nicht leicht auszumitteln, ob derselbe nebst dem Stickstoffe nicht auch noch Wasserstoff enthalte, da dieser eben so gut von dem aus der Luft absorbirten Wasser, als von dem Ammoniak herrühren konnte, mit welchem das Stickstoffkupfer ganz imprägnirt ist. Ihn von diesen beiden Körpern zu befreien, ist aber sehr schwer, vielleicht ganz unmöglich, denn wurde diese Substanz, mit Kupferoxyd und Glaspulver innig gemengt, wie eine organische Substanz verbrannt, so entwickelte sich immer Wasser, wenn die Austrocknung auch noch so sorgfältig und bei möglichst hoher

Temperatur vorgenommen war. Eine auf diese Art getrocknete Substanz zeigte aber bei stärkerer Erhitzung immer wieder Spuren von Ammoniak, und da bei Gegenwart von atmosphärischer Luft die Temperatur nicht weit genug — etwa bis zur Siedhitze des Leinöls — gesteigert werden durfte, indem hierbei schon die Zerlegung erfolgte, so blieb nichts anderes übrig, als selbe in eine Atmosphäre von Kohlensäure zu bringen, in welcher sie, ohne zerlegt zu werden, diese Temperatur erträgt, und durch öftere Erneuerung derselben mittels der Luftpumpe sowohl das Wasser, als das Ammoniak, in soweit dies angeht, zu entfernen.*

In der Verbrennungsröhre befand sich zuerst kohlensaures Bleioxyd, dann die mit Glaspulver und Kupferoxyd innig gemengte Substanz, dann metallisches Kupfer. Nachdem die Austrocknung vollendet war, wurde die Verbrennungsröhre herabgenommen, sogleich eine gewogene Chlorcalciumröhre angesteckt und nun wie bei einer organischen Analyse einer stickstoffhaltigen Substanz verfahren.

Man erhielt auf diese Weise folgende auf 100 Th. reducirte Resultate:

Wasserstoff	0,105 —	0,117 —	0,133
Stickstoff	7,139 —	7,087 —	7,200

Zur Ausmittelung des Kupfergehaltes wurde die wohlgetrocknete Verbindung in Salpetersäure gelöst und das salpetersaure Salz durch vorsichtiges Erhitzen in Kupferoxyd verwandelt. Zwei Bestimmungen gaben in 100 Theilen:

Kupferoxyd	113,9775	
—	113,9300	
also im Mittel	113,9537	Kupferoxyd,

welchem 90,965 Kupfer entsprechen.

Der Verlust ist wahrscheinlich zum grössten Theil Sauerstoff, der noch in der Verbindung enthalten war. Was nun den Wasserstoff betrifft, so ist gewiss, dass derselbe nicht in die Verbindung gehört. Schon die geringe Menge des Wasserstoffes macht dies wahrscheinlich, folgende Thatsachen

* Der Apparat dazu ist in Fig. 12 dargestellt. *a* ist die im Oelbade befindliche Verbrennungsröhre, *b* eine Chlorcalciumröhre, *c* eine Röhre, die zweifach kohlensaures Natron enthält, und *d* das damit verbundene, etwa 30 Zoll lange Barometerrohr, das in Quecksilber taucht. Zuerst pumpt man die Luft aus, wodurch das Quecksilber bis nahe zur Barometerhöhe in der Röhre *d* emporsteigt, dann schliesst man den Hahn *f* und erwärmt die Röhre *c*. Hierdurch entwickelt sich Kohlensäure, und man sieht aus dem Sinken des Quecksilbers, wann der Apparat damit gefüllt ist. Nun hört man mit der Erwärmung auf und pumpt wieder die Luft aus. Nach Erwärmung des Oelbades fährt man so lange mit dieser Operation fort, bis man die Austrocknung bewirkt hat.

lassen aber gar keinen Zweifel darüber übrig. Erhält man nämlich die Verbindung längere Zeit bei einer Temperatur, welche der sehr nahe kommt, bei der sie sich zerlegt, so bemerkt man an der Bläuung des rothen Lackmuspapiers dennoch eine schwache Ammoniakentwickelung, wenn man die Verbindung in einer Atmosphäre von Kohlensäure noch weiter erhitzt. Digerirt man dieselbe längere Zeit in verdünnter Essigsäure und wäscht sie dann wieder gut aus, so entweicht dennoch beim nachherigen Erwärmen wieder Ammoniak.

Da nun die 0,111 Wasserstoff zur Ammoniakbildung 0,525 Stickstoff bedürfen, so ist die Zusammensetzung des Körpers folgende:

Kupfer	90,9650
Stickstoff	6,5163
Ammoniak	0,6360

oder

Kupfer	90,9650	3	=	395,695
Stickstoff	6,5163	1	=	29,506
	97,4713			425,201

Man bereitete nun ganz so, wie vorher beschrieben, Stickstoffkupfer, jedoch mit einer gewogenen Menge von genau getrocknetem Kupferoxyd, und bestimmte sowohl die Menge des gebildeten Wassers und des entweichenden Stickgases, als das Gewicht der erhaltenen Verbindung. Hierdurch waren alle Daten, welche zur Kenntniss der Zusammensetzung des Körpers führen, gegeben, wie man aus dem Folgenden ersehen wird.

Bei einem Versuche wog:

das genommene Kupferoxyd	0,8448	oder	495,695
das erhaltene Stickstoffkupfer	0,7760	„	455,326
das gebildete Wasser	0,1090	„	63,957
das freigewordene Stickgas	0,0309	„	18,000

Nun ist es klar, dass in dem Stickstoffkupfer genau eben so viel Kupfer enthalten sein muss, als in dem genommenen Kupferoxyde, und dass das gebildete Wasser seinen Sauerstoff nur von letzterem, seinen Wasserstoff aber von dem Ammoniak nehmen konnte. Wäre daher das ganze Kupferoxyd zerlegt worden, so müsste der Sauerstoffgehalt des gebildeten Wassers genau dem des Kupferoxyds gleich sein. Ist dies aber, wie gewöhnlich, nicht der Fall, so wird der Unterschied beider die Menge des in dem Stickstoffkupfer noch enthaltenen Sauerstoffes geben. Der dem Wasserstoffe zur Ammoniakbildung nothwendige Stickstoff muss aber immer der Summe des freigewordenen und des an das Kupfer gebundenen Stickstoffes gleich sein.

Ein zweiter Versuch gab folgende Resultate:

genommenes Kupferoxyd	3,3243

erhaltenes Stickstoffkupfer	2,9590
gebildetes Wasser	0,5765
freigewordener Stickstoff	0,2410

Ein dritter Versuch gab:

Kupferoxyd	495,695
Stickstoffkupfer	445,855
Wasser	77,796
Stickstoff	20,560

Aus diesen Versuchen gehen zwei Thatsachen hervor:

1) dass der Sauerstoff der grünen Verbindung keineswegs ein wesentlicher, sondern ein durch unvollkommene Zerlegung des Kupferoxyds herrührender Bestandtheil ist, und

2) dass die Zerlegung des Kupferoxyds durch das Ammoniak auf die Art erfolgt, dass die eine Hälfte des durch die Oxydation des Wasserstoffes frei gewordenen Stickstoffes sich mit dem Kupfer verbindet, während die andere Hälfte als Gas entweicht.

Betrachtet man sämmtliche Resultate direct, so ergiebt sich, indem man den Sauerstoff zum Kupfer zieht:

Kupferoxyd	213,887 —	116,682 —	152,912
Kupfer	224,957 —	302,552 —	273,631
Stickstoff	16,796 —	22,460 —	20,450

und da das Kupferoxyd diesem Körper nur beigemengt ist:

Kupfer	224,957 —	302,552 —	273,631
Stickstoff	16,796 —	22,460 —	20,450

oder auf Atome berechnet:

Kupfer	395,695 —	395,695 —	395,695
Stickstoff	29,091 —	29,374 —	29,573

was genauer mit dem Obigen zusammenstimmt, als es bei einer derartigen Arbeit zu erwarten war.

3) Chromchlorid und Ammoniak. Bekannt ist die Beobachtung Liebig's, dass man durch Erhitzung der Verbindung des doppelt chromsauren Chromüberchlorids mit Ammoniak oder des Chromchlorids in Ammoniakgas metallisches Chrom erhält; allein der Umstand, dass das nach diesen beiden Methoden erhaltene Metall nach Liebig so sehr verschiedene Eigenschaften zeigt, indem das erstere ein schwarzes, unter dem Polirstahl glänzendes, das andere hingegen ein chocoladenbraunes, nicht metallisches Pulver ist, so wie einige theoretische Betrachtungen, bestimmten den Verf., beide Körper näher zu untersuchen. Zu diesem Behufe mengte er den braunen Körper, den er aus gerade vorräthigem Chromchloride bereitet hatte, innig mit sehr lockerem Kupferoxyde, brachte das Gemenge in eine Verbrennungs-

röhre und fing, nachdem die atmosphärische Luft durch Kohlensäure ausgetrieben war, dieselbe theilweise zu erhitzen an. Bei schwacher Glühhitze trat eine schöne Feuererscheinung ein, die mit einer heftigen Gasentwickelung verbunden war. Das Gas war Stickstoff mit etwas beigemengtem Stickstoffoxydgas.

Ein anderer Versuch mit Kupferoxyd, bei welchem man das Stickgas unbeachtet liess, dafür aber alle Aufmerksamkeit auf die möglichst vollkommene Austrocknung der Substanzen richtete, was hier um so leichter geschehen konnte, da der Anwendung einer höheren Temperatur nichts im Wege stand; zeigte, dass sich kein Wasserstoff in der Verbindung befindet, diese also Stickstoffchrom ist.

Man leitete nun trockenes Sauerstoffgas aus einem Gasometer in eine Röhre mit cylindrischer Erweiterung, in welcher sich eine gewogene Menge des Stickstoffchroms befand. Nachdem der grösste Theil der atmosphärischen Luft durch das Sauerstoffgas aus derselben verdrängt war, erwärmte man das Stickstoffchrom, welches sich schon bei 150 — 200° entzündete und mit schönem rothen Lichte fortbrannte, während sich Stickgas, gemengt mit etwas salpetriger Säure, entwickelte. Durch den Hahn des Gasometers konnte das Zuströmen des Sauerstoffgases so gemässigt werden, dass die Verbrennung langsam genug erfolgte. Sie musste öfter ganz unterbrochen werden, um nicht durch eine zu grosse Heftigkeit einen Verlust an Oxyd zu erleiden. Anfangs fing bei neuem Hinzulassen von Sauerstoffgas die Verbrennung immer wieder von selbst an, ohne dass es nothwendig war, aufs Neue zu erhitzen; gegen das Ende der Operation musste aber lange und stark erhitzt werden, bis das entweichende Gas nicht mehr nach salpetriger Säure roch.

Zwei auf diese Art angestellte Versuche gaben im Mittel:

Stickstoffchrom	56,200
Chromoxyd	61,274

Da nun 61,274 Chromoxyd 35,947 Chrom enthalten, so sind in den 56,200 Stickstoffchrom 20,235 Stickstoff enthalten, oder die 56,200 Stickstoffchrom bestehen aus:

Stickstoff	20,253
Chrom	35,947

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:



$$N_3 \quad Cr_2.$$

Die Hauptquelle der Fehler bei der obigen Analyse ist wieder eine kleine Menge Ammoniak, die der Substanz so hartnäckig anhängt, dass immer eine Spur von Wasser bei der Verbrennung in Sauerstoffgas erscheint. Das Chromchlorid, welches zur Darstellung des Stickstoffchroms gedient hatte,

war sorgfältig bereitet, um es frei von Oxyd zu erhalten, das sich durch starkes Erhitzen desselben an einzelnen Stellen gebildet haben konnte. Zu diesem Zwecke wurde es zuerst im Oelbade und dann in einer Atmosphäre von Chlorwasserrtoffgas so lange erhitzt, bis es wasserfrei war. Es hatte dabei eine schöne pfirsichblüthrothe Farbe und Metallglanz angenommen und sich in schönen Krystallblättchen an den obern Theil der Röhre als Sublimat angelegt. Bei der Behandlung desselben in Ammoniak war ebenfalls jede Berührung mit Sauerstoff sorgfältig vermieden worden, indem vor der Erhitzung lange genug Ammoniakgas durch den Apparat geleitet wurde, und zwar so lange, bis sich keine Spur Salmiak mehr entwickelte. Um dies vollständig zu erreichen, war es auch hier nothwendig, die Substanz einige Mal aus der Röhre zu nehmen und gut durchzureiben. Auf diese Weise bereitet, ist das Stickstoffchrom ebenfalls schwarz und hat alle Eigenschaften des nach der andern Methode bereiteten Körpers, der eben so mit Kupferoxyd verbrennt und dabei Stickgas giebt. *(Annal. der Chem. und Pharm. XXXVII. S.* 129 — 152.)

Ueber einen Apparat zu Darstellung wasserfreier Phosphorsäure, von Delalande.

In dem Laboratorium von Dumas bereitete man stets die wasserfreie Phosphorsäure durch Verbrennung von Phosphor unter einer Glocke von 10 — 15 Litres Fassungsraum. Diese stand auf einer Platte von Glas oder Porcellan, in die Mitte stellte man einen gebrannten Thonkäse und darauf die kleine Kapsel, worin die Verbrennung vor sich ging. Die gebildete Phosphorsäure sammelte sich in feinen Flocken auf der Platte. War der Phosphor in der Kapsel bald verbrannt, so hob man die Glocke in die Höhe und that einige neue Stückchen Phosphor hinein u. s. f. Dabei ist aber eine absolute Ausschliessung von Feuchtigkeit nicht zu erreichen. Besser gelingt dies mit einem Apparate von folgender Einrichtung. Ein grosser Glaskolben wird mit zwei seitlichen Tubulaturen am Bauche versehen und aufrecht gestellt. Durch den Hals geht, mittels eines durchbohrten Pfropfes, eine Porcellanröhre bis in die Mitte des Kolbens herab, an dem unteren Ende ein Schälchen aufgehangen ist, während das obere mit einem Pfropfe verschlossen werden kann. Die eine der seitlichen Tubulaturen steht mit einem langen Chlorcalciumrohre in Verbindung; die andere aber durch ein S förmig gebogenes Rohr mit der Seitentubulatur einer Flasche, auf deren Hals ein vertikales Blechrohr aufgekittet ist. Dieses Blechrohr ist von einem Mantel umgeben, so dass ein, nach unten durch eine ringförmige Platte ge-

schlossener Raum entsteht, den man mit glühenden Kohlen anfüllt. Dadurch entsteht eine Luftströmung, welche fortwährend einen Strom Luft durch das Chlorcalciumrohr in den Kolben u. s. w. zieht. Man öffnet den Pfropf der Porcellanröhre, lässt ein Stückchen Phosphor hineinfallen, zündet dieses an und schliesst wieder; ist es bald verbrannt, so lässt man ein zweites herabfallen u. s. f. — Ist die Operation beendigt, so zieht man das Porcellanrohr und die Verbindungsröhre aus dem Kolben, verstopft alle Oeffnungen desselben, sammelt durch Schütteln die Phosphorsäure zu einer magnesiaähnlichen Masse, die sich dann leicht ausleeren und in trocknen, wohlverschlossenen Gläsern aufbewahren lässt. — In dem Schälchen findet sich stets etwas rothes Phosphoroxyd; um so mehr, je enger das Chlorcalciumrohr ist. (*Ann. de Chim. et de Phys. Trois. Sér. I. p.* 117—119.)

Kleinere Mittheilungen.

Bildung der Naphthalinschwefelsäuren, von Wöhler. Wenn man Naphthalin in 90° heisser, höchst concentrirter Schwefelsäure bis zur Sättigung auflöst, und das dicke Liquidum, welches in verschlossenen Gefässen liquid bleibt, an der Luft offen stehen lässt, so erstarrt es nach einigen Tagen zu einer schmutzig-violetten, ganz festen Masse. Die noch anhängende freie Schwefelsäure lässt sich durch Pressen zwischen Löschpapier oder auf einem trocknen porösen Ziegelstein grossentheils entfernen. Die Masse wird dann ziemlich weiss, und man erkennt, dass sie aus feinen talkartigen Schuppen besteht. In Wasser ist sie vollständig und sehr leicht löslich; eben so in Alkohol; an der Luft wird sie feucht von der anhängenden Schwefelsäure. Mit Basen gesättigt, liefert sie zweierlei Salze mit den Eigenschaften, welche die naphthalin- und die naphthin-unterschwefelsauren Salze charakterisiren. Das Erstarren der Auflösung des Naphthalins in Schwefelsäure an der Luft wird also durch Wasseranziehung aus letzterer bedingt, und beruht auf der Bildung von krystallisirter wasserfreier Naphthalin- und Naphthin-Unterschwefelsäure. Die Zumischung einer kleinen Menge von Wasser bewirkt dasselbe Erstarren. (*Ann. der Chem. und Pharm. XXXVII. p.* 197 — 198.)

Doppelcyanüre des Zinks mit Alkalien und Erden. Samselius hat gefunden, dass diese Verbindungen, ausser auf dem gewöhnlichen nassen Wege, durch Auflösung von Cyanzink in den alkalischen Cyanüren, auch hervorgebracht werden können durch Vermischung der alkalischen Cyanüre mit kohlensaurem oder einem anderen Zinkoxydsalze, so lange man bemerkt, dass das Cyanzink sich wieder auflöst, worauf das Doppelsalz durch Verdunstung erhalten wird, wenigstens so viel sich aus dem Verhalten mit Cyankalium schliessen lässt. Kaustisches Ammoniak löst Cyanzink auf und setzt darauf bald das Doppelsalz ab. Das Barytdoppelsalz wird nicht durch Fällung einer Lösung von Cyanzinkkalium mit essigs. Baryt erhalten. Es giebt unter einem starken Geruch nach Blausäure einen schwerlöslichen

oder unlöslichen, weissen Niederschlag, der Baryterde enthält. Eine entsprechende Verbindung mit Bleioxyd wurde erhalten, als Cyanzinkkalium durch essigsaures Bleioxyd gefällt wurde. Sie ist weiss und pulverförmig. Essigsäure zieht Bleioxyd aus mit Zurücklassung von Cyanzink. Die Verbindung wurde nicht analysirt, aber als aus Zn Cy + Pb bestehend angesehen. Diese Art von Verbindungen eines Cyanürs mit einem Oxyd von einem anderen Metall ist neu und merkwürdig, wenn sie sich anders bestätigen. Cyanzinkmagnesium konnte nicht dargestellt werden. Das Cyan wurde während der Verdunstung zersetzt, wobei sich eine braune Substanz absetzte. *(Berz. Jahresber. XX. H. 2. p. 153.)*

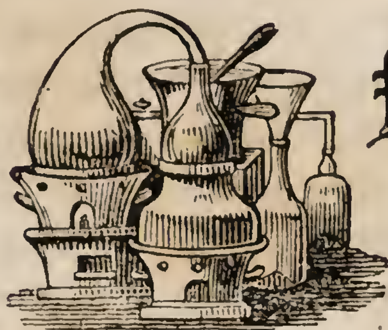
Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu beziehen.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches

Central Blatt.



22. Mai 1841. №. 21.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber die Einwirkung des Kali auf Indigblau, von J. Fritzsche.

Obgleich sich der Verf. selbst überzeugt hat, dass das von ihm dargestellte Anilin mit dem Krystallin Unverdorbens überein kommt, so behält er doch den bessern Namen Anilin bei.

Wenn man Indigblau mit einer wässrigen Lösung von Aetzkali kocht, so findet nur eine geringe Einwirkung statt, so lange die Kalilösung nicht sehr concentrirt ist; die Flüssigkeit nimmt zwar eine gelbe Farbe an, allein bei weitem der grösste Theil des Indigblau bleibt unzersetzt, und erst wenn bei fortgesetztem Kochen der Siedepunkt der Flüssigkeit bis auf + 150° C. ungefähr gestiegen ist, wird die Einwirkung energisch und die Zersetzung vollständig. Die Farbe des Indigblau wird nun vollkommen zerstört, und es bildet sich eine gelbrothe Flüssigkeit, in welcher, je nach der Menge des angewendeten Indigblau und je nach gewissen Abänderungen im Verfahren, mehr oder weniger von einer fein vertheilten, dunkelfarbigen Substanz herum schwimmt. Bei fortgesetztem Eintragen von Indigblau in diese auf 150° erhaltene Flüssigkeit tritt nun bald auch eine Ausscheidung kleiner Krystalle ein, und obgleich dann noch immer ein grosser Ueberschuss von Kali vorhanden ist, thut man doch besser, die Operation zu unterbrechen und die Flüssigkeit erkalten zu lassen. Beim Erkalten erstarrt nun gewöhnlich die ganze Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, theils durch Ausscheidung eines gelben Kalisalzes, theils durch Krystallisation des überschüssigen Aetzkali, und je nachdem mehr oder weniger Wasser verdampft war, hat man

entweder eine trockne Salzmasse erhalten, oder sie ist noch von einer gelbgefärbten Kalilauge durchdrungen.

Bei dieser Zersetzung hat sich kein flüchtiges Produkt gebildet. Nimmt man sie in einer Retorte vor, so erhält man als Destillat eine wässrige Flüssigkeit, welche kaum Spuren von Ammoniak enthält, und der geringe Geruch nach Anilin, welcher sich gewöhnlich zeigt, rührt von dem stärkeren Erhitzen einer kleinen Menge der Flüssigkeit oberhalb ihres Randes her. Mit einer durch Wasser gesperrten Glocke in Verbindung gebracht, wobei man das Rohr der Retorte über das Wasser münden lässt, findet man nach vollendeter Operation und vollständigem Erkalten keine Vermehrung des Gasvolumens, sondern eher eine durch Absorbiren von Sauerstoff hervorgebrachte Verminderung desselben, und es findet also auch keine Gasentwicklung statt.

Das Hauptprodukt der Zersetzung ist das gelbe Kalisalz, in welches die grösste Menge des Indigblau umgewandelt worden ist, und in ihm ist die bereits im Eingange erwähnte Säure enthalten. Die dunkelfarbige Substanz scheint nur ein Nebenprodukt zu sein, es giebt dieselbe jedoch Veranlassung zu interessanten Erscheinungen beim Behandeln der erhaltenen Salzmasse mit Auflösungsmitteln.

Was die Menge der dunkelfarbigen Substanz betrifft, so richtet sich diese nach der Art des Verfahrens; am meisten erhält man davon, wenn man Indigblau mit Wasser zu einem dünnen Brei anrührt, diesen zum Kochen erhitzt, und nun so lange Aetzkali in Stücken hinzusetzt, bis die Temperatur unter fortwährendem Kochen bis auf 150° C. gestiegen ist. In weit geringerer Menge bildet sie sich, wenn man sich zuerst eine bei 150° C. kochende Kalilösung bereitet, und in dieselbe bei der Siedhitze Indigblau in kleinen Mengen einträgt; in beiden Fällen ist sie jedoch so durch die ganze Masse vertheilt, dass es mir nicht gelang, sie mechanisch abzuscheiden, um sie getrennt untersuchen zu können. Man kann zwar aus der erhaltenen Masse den grössten Theil des überschüssigen Kali dadurch entfernen, dass man die Masse zwischen zwei Ziegelsteine legt, und von ihnen sowohl die darin schon enthaltene, als auch die durch das Zerfliessen des Kali an der Luft noch sich bildende Flüssigkeit einsaugen lässt; allein das dann zurückbleibende Gemenge des gelben Salzes mit der dunkelfarbigen Substanz giebt keine günstigeren Resultate bei den Versuchen, seine beiden Gemengtheile zu trennen, als die Masse selbst.

Uebergiesst man die auf die eine oder die andere Art erhaltene Masse mit Wasser, so scheidet sich augenblicklich eine grosse Menge Indigblau in demselben Zustande aus, wie dies bei einer alkalischen Auflösung von reducirtem Indigo stattfindet, und verfolgt man die Einwirkung des Wassers unter dem Mikroscope, so erkennt man deutlich, dass die Ausscheidung des

Indigblau von der dunkelfarbigen Substanz ausgeht. Filtrirt man die erhaltene Auflösung sogleich, so sieht man auch in der durchgelaufenen Flüssigkeit bei der Berührung mit der atmosphärischen Luft noch viel Indigblau sich abscheiden, und erst nach längerem Stehen an der Luft hört diese Ausscheidung auf. Sie wird jedoch nicht einzig und allein durch die dunkelfarbige Substanz hervorgebracht, sondern sie hat auch, obgleich in weit geringerem Grade, ihren Grund in der Einwirkung des überschüssigen Aetzkali auf das gelbe Salz, und um diese zu vermeiden und einem Verluste an der neuen Säure vorzubeugen, thut man besser, der Auflösung sogleich so lange eine Säure hinzuzusetzen, bis der grösste Theil des überschüssigen Kali gesättigt ist. Es bildet sich dann ein blaugrüner Niederschlag, und man erhält beim Filtriren eine goldgelbe Flüssigkeit, welche kein Indigblau mehr absetzt. Aus dieser Flüssigkeit erhält man nun durch einen Ueberschuss von Säure einen reichlichen, flockigen, voluminösen, rothbraunen Niederschlag, und dieser ist eine neue Säure.

Wendet man statt des Wassers Alkohol zur Auflösung der in Rede stehenden Masse an, so erhält man eine intensiv dunkelgrün gefärbte Auflösung, aus welcher sich nicht unter allen Umständen Indigblau abscheidet, sondern gewöhnlich nur dann, wenn die dunkelfarbige Substanz in grosser Menge vorhanden war. Die Abscheidung erfolgt dann ebenfalls unter Aufnahme von Sauerstoff, das Indigblau sondert sich aber hier in krystallinischem Zustande als sehr dünne, vierseitige Blättchen ab. Die grüne Farbe der Flüssigkeit steht in keiner Verbindung mit dieser Abscheidung von Indigblau, denn nach beendigter Abscheidung ist die Flüssigkeit noch immer intensiv grün gefärbt, und aus ihr erhält man nun, wenn man sie in Wasser giesst, dem man vorher eine zur Uebersättigung hinreichende Menge Säure hinzugesetzt hat, einen reichlichen Niederschlag von der rothbraunen Säure. Lässt man jedoch die grüne, weingeistige Lösung längere Zeit mit der atmosphärischen Luft in Berührung, so nimmt sie Sauerstoff aus derselben auf, und es geht ihre grüne Farbe dabei allmählig in eine hellbraune über. Diese Farbenveränderung hat ihren Grund in einer Zerstörung der rothbraunen Säure, welche sich dabei in eine zweite neue Säure umwandelt.

Die rothbraune Säure nennt der Verf., ihrer Verwandtschaft mit dem Anilin und der goldgelben Lösungen wegen, welche ihre alkalischen Salze geben, Chrysanilsäure.

Ueber die Darstellung ist noch hinzuzufügen, dass man die die Säure enthaltende Salzmasse auch unmittelbar mit einem angesäuerten Wasser übergiessen kann; nach vollendeter Zersetzung filtrirt man, trägt die auf dem Filter gebliebene, unreine Säure in eine grössere Menge Wasser ein, und setzt demselben so lange tropfenweise Aetzkalilösung zu, als die Flüssigkeit

noch eine rein goldgelbe Farbe behält, worauf man filtrirt und von neuem durch Säure fällt. Wenn man sowohl in diesem Falle als auch bei der Reinigung der Chrysanilsäure überhaupt zu viel Aetzkali anwendet, so verliert die Flüssigkeit ihre goldgelbe Farbe und nimmt dafür eine grünliche an. Dies muss man sorgfältig vermeiden, weil dann nicht allein schon wieder ein Theil des Rückstandes mit aufgelöst worden ist, sondern auch ein Ueberschuss von Kali bald eine Zersetzung in der Flüssigkeit bewirkt, welche sich dadurch zu erkennen giebt, dass sie sich bald mit einer dünnen Haut von Indigblau überzieht. Man muss dann wieder ein wenig Säure hinzusetzen, bis die Flüssigkeit wieder rein gelb geworden ist, es muss dies jedoch sehr allmählig geschehen, weil die Sättigungscapacität der neuen Säure sehr gering ist. Es dürfen ferner die Flüssigkeiten nicht concentrirt angewendet werden, weil das chrysanilsaure Kali, obgleich es im Allgemeinen leichtlöslich ist, doch zuweilen, und namentlich wenn die Flüssigkeit einigermassen erhebliche Mengen anderer Salze aufgelöst enthält, daraus niederfällt und einen Verlust verursachen würde. So muss man auch das Filtrum beim Filtriren der goldgelben Flüssigkeit erst vollkommen auslaufen lassen, ehe man es mit Wasser nachspült, und das Nachspülwasser darf nicht mit der gelben Flüssigkeit gemischt werden, weil es gewöhnlich eine grüngelbe Farbe besitzt und keine reine Säure bei der Präcipitation giebt. Endlich thut man wohl, die gelbe Flüssigkeit aus dem Filter unmittelbar in verdünnte Säure fallen zu lassen, weil sonst bei verzögertem Filtriren bisweilen die durchgelaufene Flüssigkeit sich mit einer Haut überzieht, und die Säure muss im Ueberschusse angewendet werden, damit nicht mit der neuen Säure zugleich sich ihr Kalisalz niederschlagen könne.

Die auf diese Weise erhaltene Säure bildet einen flockigen, voluminösen Niederschlag, dessen Farbe am besten mit der des frischgefällten Kermes verglichen werden kann. Sie ist bald heller, bald dunkler, und zwar um so heller, je grösser der Ueberschuss an Säure in der Flüssigkeit ist; diese hellere Färbung ist aber nicht bleibend, sondern geht beim Auswaschen nach und nach wieder in die dunklere über. Beim Trocknen schrumpft der Niederschlag, welcher auch unter dem Mikroscope keine Spur einer krystallinischen Structur zeigt, unter grosser Verringerung des Volumens zu einer leichtzerreiblichen formlosen Masse zusammen, und nimmt dabei gewöhnlich eine dunkelbraunrothe Farbe an, welche sich jedoch zuweilen in eine dunkelgrüne umwandelt. In seltenen Fällen behält die Säure beim Trocknen die Farbe, welche sie unmittelbar nach der Fällung zeigte, auch die dunklen Nüancen aber geben beim Zerreiben ein hellbraunrothes Pulver.

In Wasser ist die Chrysanilsäure sehr wenig löslich, sie theilt ihm jedoch eine hellgelbe Farbe mit; weit löslicher ist sie in Weingeist, der

damit eine rothgelbe Auflösung bildet. In einer körnig-krystallinischen Form kann man sie erhalten, wenn man ein Gemenge von gleichen Theilen Alkohol und Wasser in der Siedhitze damit sättigt, dann filtrirt und erkalten lässt, wobei sich der grösste Theil des aufgelöst gewesenen in dichten, sternförmigen Gruppen sehr feiner und kurzer, auch unter dem Mikroscope nur schwierig erkennbarer Nadeln wieder absetzt. In Alkalien löst sich die Chrysanilsäure leicht mit goldgelber Farbe auf, so lange kein Ueberschuss an Alkali vorhanden ist; bei einem Ueberschusse desselben nehmen diese Lösungen dagegen sehr bald eine grünliche Farbe an, und bedecken sich dann beim Stehen an der Luft nach einiger Zeit mit einer dünnen Haut, welche ganz das Ansehen von Indigblau hat. Mit Metallsalzen geben die gelben Lösungen verschiedenfarbige Niederschläge, von denen sich das Blei- und Zinksalz durch eine schönrothe Farbe auszeichnen.

Trotz dem, dass man eine Menge Analysen sowohl der Säure selbst, als auch ihrer Verbindungen mit Basen anstellte, ist es doch nicht gelungen, übereinstimmende Resultate zu erhalten, und es hat sich daher die Ansicht aufgedrängt, dass der rothe Niederschlag vielleicht aus einem Gemenge zweier verschiedener Säuren in verschiedenen, nach dem jedesmaligen Verfahren bei der Darstellung wechselnden Mengen bestehe.

Man fand:

C	65,74	66,03	66,74	68,62	68,74	69,06
H	4,34	4,23	4,46	4,27	4,38	4,33

Zu den drei ersten Analysen ist eine durch blosse Präcipitation erhaltene und durch nochmaliges Auflösen in Alkali gereinigte Säure angewendet worden, während die zu den drei letzteren durch Auflösen in schwachem Alkohol gereinigt worden war; merkwürdig ist die grosse Uebereinstimmung des Wasserstoffgehaltes in den beiden Reihen dieser Analysen, bei der grossen Verschiedenheit in der Menge des Kohlenstoffes.

Die Untersuchungen über die Sättigungscapacität wurden bis jetzt nur mit einem durch Auflösen in Alkali und abermalige Präcipitation gereinigten Präparate angestellt, und sich dabei hauptsächlich des Zinksalzes und des Bleisalzes bedient. Man kann diese beiden Salze, welche durch blosses Vermischen der Lösungen formlose Niederschläge bilden, als halbkrystallinisches Pulver darstellen, wenn man einer kochenden, mit etwas überschüssiger Essigsäure versetzten Lösung von essigsaurem Bleioxyde oder Zinkoxyde eine möglichst neutrale goldgelbe Auflösung von chrysanilsaurem Kali oder Ammoniak unter fortwährendem Kochen zusetzt. Es bildet sich dann ein schwerer, pulverförmiger Niederschlag von ziegelrother Farbe, der sich leicht absetzt, leicht auswaschen lässt, und unter dem Mikroscope betrachtet zwar zu fein

vertheilt ist, um Krystalle erkennen zu lassen, allein doch unverkennbar das Ansehen eines krystallinischen Pulvers hat.

Das so dargestellte Bleisalz hat die am meisten übereinstimmenden Resultate gegeben, welche ziemlich genau zu der Formel $\dot{P}b + C_{20} H_{28} N_4 O_5$ passen, und darnach würde die Säure für sich, angenommen, dass sie bei ihrer Abscheidung ein Atom Wasser aufnimmt, der Formel $C_{28} H_{22} N_4 O_6$ entsprechen, welche ziemlich genau mit den Zahlen der obigen drei ersten Analysen zusammenfällt. Das Zinksalz jedoch gab auf ein Atom Zinkoxyd bald 42 Atome Kohlenstoff, bald nur 14 Atome; Zahlen, welche allerdings mit denen des Bleisalzes in einem einfachen Verhältnisse stehen, sich aber eben so wenig als diese, mit den drei letzten Analysen der Säure in Einklang bringen lassen. Man ist daher noch nicht im Stande, die Zusammensetzung der Chrysanilsäure mit Bestimmtheit anzugeben, und daraus folgt schon von selbst, dass man auch über ihre Bildung aus dem Indigblau noch ganz im Dunkeln geblieben ist. Wenn man es aber wagte, diese unvollständigen Untersuchungen bekannt zu machen, so geschah es hauptsächlich, um sie nicht noch älter werden zu lassen, und um den daraus möglicher Weise für den Verf. entspringen könnenden Nachtheilen vorzubeugen.

Man wollte versuchen, ob die Bildung der dunkelfarbigen Substanz und die durch sie bedingte Rückbildung von Indigblau verhindert würde, wenn eine andere Quelle von Sauerstoff vorhanden wäre. Man setzte zu diesem Zwecke einer bei $+ 150°$ kochenden Kalilösung vor dem Eintragen von Indigblau so viel chlorsaures Kali zu, als sie aufzulösen vermochte; in der That löste sich darin nun das Indigblau vollständig zu einer orangenfarbenen Flüssigkeit auf, die dunkelfarbige Substanz wurde nicht gebildet, und beim Auflösen der beim Erkalten ebenfalls erstarrenden Masse setzte sich nur eine geringe Menge von Indigblau ab. Die auf diese Weise dargestellte Säure besitzt im Allgemeinen eine hellere Farbe, als die ohne Mithülfe von chlorsaurem Kali dargestellte, es ist jedoch kein Chlor in die Zusammensetzung derselben mit eingegangen, und sie zeichnet sich übrigens durch keine besonderen Eigenschaften von der auf anderem Wege erhaltenen aus.

Höchst merkwürdig ist das Verhalten der Chrysanilsäure beim Kochen mit einer verdünnten Mineralsäure, und namentlich mit Schwefelsäure; die Flüssigkeit fängt bald an sich blauroth zu färben, und während diese Farbe bei fortgesetztem Kochen immer intensiver wird, zerlegt sich die Chrysanilsäure vollständig in zwei neue Körper, von denen der eine in der Auflösung bleibt, der andere aber sich beim Erkalten fast vollständig aus der Flüss. ausscheidet. Dieser letztere nun bildet ein Haufwerk sehr feiner Nadeln von tiefblauschwarzer Farbe, und ist die Ursache der Färbung der Flüssigkeit bei seiner Bildung, indem er bei der Siedhitze in derselben löslich ist. Der

in der Flüssigkeit aufgelöst gebliebene Körper ist eine neue Säure, und zwar dieselbe, welche sich bildet, wenn man die oben erwähnte grüne alkoholische Lösung der Einwirkung des Sauerstoffs aussetzt.

Anthranilsäure. Zur Darstellung der Anthranilsäure verfährt man am besten ganz eben so, wie es für die Chrysanilsäure angegeben wurde. Die erstarrte Masse löst man in Alkohol auf, und überlässt die erhaltene Lösung so lange dem Einflusse der atmosphärischen Luft, bis ihre grüne Farbe sich in eine braune umgewandelt hat. Nun lässt man so lange einen Strom von Kohlensäure durch dieselbe streichen, bis alles überschüssige Alkali in kohlensaures verwandelt ist, nach dessen Absetzen man von der Flüss. den Weingeist abdestillirt. Bei gehöriger Concentration sondert sich dann aus der rückständigen Flüssigkeit ein Salz in sehr kleinen und dünnen, zusammengruppirten Blättern ab, welche das Kalisalz der Anthranilsäure sind; man lässt die Mutterlauge von Papier einsaugen, löst das Salz wieder in möglichst wenig Wasser auf, und setzt zu der filtrirten Flüssigkeit tropfenweise Essigsäure hinzu, wodurch im ersten Augenblicke eine milchige Trübung der Flüssigkeit entsteht, bald aber ein reichlicher krystallinischer Niederschlag von wasserhaltiger Anthranilsäure sich bildet.

Eine zweite Bereitungsart der Anthranilsäure ergiebt sich aus der Zersetzung der Chrysanilsäure durch Kochen mit Mineralsäuren; in diesem Falle erhält man sie aber mit einer anderen Säure gleichzeitig in Wasser aufgelöst. Um sie daraus abzuscheiden, thut man am besten, in der Flüssigkeit einen Ueberschuss von schwefelsaurem Zinkoxyd aufzulösen und dann vorsichtig mit einem verdünnten Alkali zu neutralisiren; es scheidet sich dann anthranilsaures Zinkoxyd als ein feines, gelbliches, körnig-krystallinisches Pulver ab, das sich leicht in der Flüssigkeit zu Boden setzt und leicht ausgewaschen werden kann. Oft bildet sich vor dem Beginne der Ausscheidung dieses Salzes ein geringer, flockiger, bräunlicher Niederschlag, und von diesem muss man die Flüssigkeit vor der weiteren Neutralisation durch Filtriren trennen.

Aus dem so erhaltenen Zinksalze kann man nun die Säure leicht abscheiden, wenn man das Salz in einem geeigneten Gefässe mit Alkohol übergiesst, diesen zum Kochen erhitzt und nun tropfenweise mit Alkohol verdünnte Schwefelsäure hinzusetzt. Hat man nicht zu viel Säure zugesetzt, so kann man sogleich filtriren, und man erhält dann entweder schon beim Erkalten, oder nach vorhergegangener theilweiser Verdampfung des Weingeistes die Anthranilsäure in krystallinischer Form.

Die Anthranilsäure ist in reinem Zustande farblos und besitzt einen süsslichen Geschmack, welcher auch ihren Verbindungen mit den Alkalien eigenthümlich ist. Man erhält sie nach der ersten Methode gewöhnlich als

ein sandartiges Pulver; wenn man jedoch die Essigsäure sorgfältig über die Flüssigkeit giesst und die Zersetzung nur ganz allmählig vor sich gehen lässt, kann man sie auch als schuppige Krystalle, vom Ansehen der Benzoësäure erhalten. In kaltem Wasser ist die Anthranilsäure ziemlich schwer löslich, und kann daher ohne zu grossen Verlust ausgewaschen werden. Viel leichter löslich ist sie dagegen bei höherer Temperatur, so dass man sie also leicht umkrystallisiren kann. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich, und aus ersterem namentlich kann man sie in grösseren Blättern krystallisirt erhalten.

Bei einer Temperatur von + 135° C. ungefähr schmilzt die Anthranilsäure und sublimirt sich dabei als ein feines Krystallmehl an die zunächstliegenden kälteren Körper; über diese Temperatur erhitzt, fängt sie bald an zu kochen, und nun zerfällt sie in Kohlensäure und Anilin.

Die Anthranilsäure giebt mit den Alkalien sehr leicht, sowohl in Wasser, als auch in Weingeist, lösliche Salze, welche sich jedoch krystallisirt darstellen lassen, und sich an der Luft, ohne zu zerfliessen, erhalten. Mit den Salzen des Kupfers, Zinks und Bleies geben sie krystallinische Niederschläge, und auch das Silbersalz kann man durch Auflösen in Ammoniak krystallinisch darstellen.

Das Silbersalz besteht aus:

Ag O	47,70	47,56	47,69	1	47,23
C	34,77	34,97	—	14	34,81
H	2,31	2,54	—	12	2,44
N	—	—	5,90	2	5,76
O	—	—	—	3	9,76
					100,00

Das Atomgewicht des Silbersalzes ist demnach 3073,61.

Die Analyse der wasserhaltigen Säure gab folgende Resultate:

C	62,25	61,63	—	14	61,69
H	4,86	5,09	—	14	5,03
N	—	—	10,94	2	10,21
O	—	—	—	4	23,07
					100,00

Demnach beträgt also das Atomgewicht der wasserhaltigen Säure 1734,48, und das der wasserfreien 1622,00.

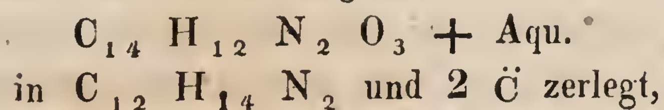
Die wasserfreie Anthranilsäure enthält 18,49 p. c. Sauerstoff, und ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{3}$ dieser Zahl oder 6,16.

Wenn nun schon die hinreichend genauen Zahlen der obigen Analysen keinen Zweifel über die Zusammensetzung der Anthranilsäure mehr zulassen, so ergiebt sich noch eine Bestätigung der aus ihnen abgeleiteten Formel aus

der merkwürdigen Zersetzung der wasserhaltigen Säure durch höhere Temp. Die wasserhaltige Anthranilsäure zerfällt nämlich, wenn man sie bis jenseits ihres Schmelzpunktes erhitzt, in sich gasförmig entwickelnde Kohlensäure und in Anilin.

Am vollkommensten und schnellsten erfolgt diese Zersetzung in einer engen Glasröhre, und in einer solchen nahm man sie vor, um die Menge der sich entwickelnden Kohlensäure zu bestimmen; in einem bauchigen Gefässe dagegen verflüchtigt sich beim Anfange der Zersetzung sehr viel unzersetzte Säure, und mit kleinen Mengen wenigstens gelang es in solchen Gefässen nicht, sie zu Ende zu führen.

In das zugeschmolzene Ende einer 2 Fuss langen und $\frac{1}{4}$ Zoll weiten Glasröhre brachte man 0,154 Grm. geschmolzene Säure, und gab nun der Röhre, indem man sie durch zwei Biegungen in drei gleiche Schenkel theilte, eine solche Form, dass der geschlossene Schenkel einen Winkel von 45° mit den beiden anderen ganz nahe neben einander parallel laufenden Schenkeln bildete; diese beiden letzteren wurden in einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder eingesenkt, und über das aus demselben hervorragende offene Ende der Röhre ein getheiltes Rohr zum Auffangen des Gases gestürzt. Die Zerlegung fand unter starkem Aufkochen statt, welches gegen das Ende derselben immer geringer ward, bis endlich ein stossweise eintretendes Kochen die Beendigung der Operation anzeigte; es hatte sich nun das Volumen der in dem getheilten Rohre befindlichen Luft um 25 C. C. vermehrt (welche auf 0° und 0,76 M. B. St. reducirt 24,5 C. C. betrugen), und diese wurden beim Einbringen von Kalilösung wieder vollständig absorbirt. Die erhaltenen 24,5 C. C. Kohlensäure wiegen 0,04850 Grm., und dies beträgt 31,49 p. c. vom Gewichte der angewendeten Säure; wenn sich aber



$$C_{14}\ H_{12}\ N_2\ O_3 + \text{Aqu.}$$

$$\text{in } C_{12}\ H_{14}\ N_2 \text{ und } 2\ \ddot{C} \text{ zerlegt,}$$

so müssten 31,93 p. c. Kohlensäure gebildet werden, und die Zerlegung geht daher in der That nach der gegebenen Formel vor sich.

Nicht so einfach, wie die Zersetzung der wasserhaltigen Säure, ist die Zersetzung der anthranilsauren Salze, und zwar ganz einfach deshalb, weil bei ihnen das zu jenem Zerfallen nöthige Atom Wasser durch ein Atom Base ersetzt worden ist. Man erhält zwar bei der trocknen Destillation dieser Salze ebenfalls Anilin, allein es scheidet sich auch viel Kohle dabei aus und die Zersetzung lässt sich nicht genau verfolgen.

Es wurde bereits erwähnt, dass beim Zersetzen einer Auflösung von anthranilsaurem Kali durch Säure im ersten Augenblicke eine milchige Trübung in der Flüssigkeit entsteht; diese hat ihren Grund darin, dass die Anthranilsäure, wie man unter dem Mikroscope sehr gut sehen kann, zuerst

als eine Flüssigkeit in sehr kleinen Tropfen ausgeschieden wird, welche erst nach einiger Zeit sich zu Krystallen vereinigen. Dieser Umstand kann in sofern von Wichtigkeit sein, als, wenn man eine Anthranilsäure und Chrysanilsäure enthaltende Flüssigkeit durch Säuren zersetzt, dann vielleicht die Anthranilsäure in der flüssigen Form von der Chrysanilsäure mit niedergerissen wird, und es kann dies vielleicht zur Erklärung der verschiedenen Resultate führen, welche die Untersuchung der Chrysanilsäure gegeben hat.

Was das Verhältniss der Chrysanilsäure zur Anthranilsäure betrifft, so glaubte der Verf., dasselbe durch die interessante Zersetzung der Chrysanilsäure beim Kochen mit Mineralsäuren genau bestimmen zu können, und hat daher zu diesem Zwecke Versuche angestellt über das Verhältniss der beiden entstehenden Produkte sowohl, als auch über die Zusammensetzung des krystallinischen blauschwarzen Körpers. Allein auch hier wurden sehr abweichende Resultate bekommen, von welchen der Verf. nur die von drei Verbrennungen des blauschwarzen Körpers anführen will:

C	66,85	73,89	72,55
H	3,95	3,96	3,97

Der blauschwarze Körper ist, wie es scheint, weder basischer noch saurer Natur, und zeigt verschiedene Eigenschaften, je nachdem er noch im feuchten Zustande und frisch bereitet, oder wenn er getrocknet und mit der atmosphärischen Luft einige Zeit in Berührung gewesen war. Im frischen Zustande ist er mit tief purpurrother, in Blau sich neigender Farbe in Weingeist löslich, diese Löslichkeit verliert er jedoch zum Theil nach dem Trocknen und giebt dann nur noch eine rothbraune Lösung; beide Lösungen scheinen durch den Einfluss der atmosphärischen Luft bald Veränderungen zu erleiden. Mit Alkalien zersetzt sich die frisch bereitete Substanz sehr bald unter Ausscheidung von Indigblau, bei der getrockneten dagegen geht dies viel langsamer vor sich, so dass es fast scheint, als enthalte die Substanz reducirten Indigo in einer eigenthümlichen Verbindung, und als werde dieser beim Trocknen wieder zu Indigblau oxydirt.

Wenn man eine Lösung eines chrysanilsauren alkalischen Salzes an der atmosphärischen Luft stehen lässt, so bildet sich auf ihrer Oberfläche nach einiger Zeit eine Haut von hellgrüner Farbe; unter dem Mikroscope zeigt sie Spuren krystallinischer Structur, und beim Auflösen in Aether giebt sie kleine Krystalle. Die von ihr erhaltene Menge war jedoch bis jetzt zu gering, um sie einer weiteren Untersuchung unterwerfen zu können. *(Bullet. scientif. de Pétersb. T. VIII. p.* 273 — 288.)

Blutanalysen, von J. Fr. Simon.

Den schon im Jahrg. 1839 p. 406 und 1840 p. 238 mitgetheilten 17 Analysen des Verf. lassen wir abermals eine Fortsetzung folgen. Während damals besonders das normale Blut der Menschen und Thiere und das Menstrualblut die Hauptgegenstände waren und nur einige Untersuchungen von Entzündungsblut mit vorkamen, begegnen uns hier ausser einer an Pferden angestellten Untersuchungsreihe über venöses und arteriöses Blut viele Analysen kranken Menschenblutes von grossem Interesse.

Die Resultate jener Untersuchungen über arteriöses und venöses Blut der Pferde sind folgende:

	No. 18. Blut der Carotis.	No. 19. Blut der Jugularis.	No. 20. Blut der Carotis.	No. 21. Blut der Jugularis.
Wasser	760,084	757,315	789,390	786,506
Fester Rückstand	239,916	242,685	210,610	213,494
Fibrin	11,200	11,350	6,050	5,080
Fett	1,856	2,290	1,320	1,456
Albumin	78,880	85,875	113,100	113,350
Globulin	136,148	128,698	76,400	78,040
Hämatin	4,872	5,176	3,640	3,952
Extractive Materie u. Salze	6,960	9,160	10,000	10,816

Das venöse Blut ist demnach reicher an festen Bestandtheilen, wie das arteriöse, eben so reich an Fett, Albumin und extractiven Materien. Dahingegen ist der Gehalt der Fibrine im venösen Blute in dem einen Falle grösser, in dem andern kleiner, als der des arteriösen Blutes, und eben so verhält es sich mit den Blutkörperchen. Die Untersuchungen von andern Forschern über diesen Gegenstand bieten ganz ähnliche Abweichungen.

Der Unterschied in der Zusammensetzung des arteriösen und venösen Blutes der Pfortader ist augenfälliger. Die Untersuchungen ergaben folgende Resultate, in welchen das Pfortaderblut mit dem arteriösen Blute verglichen ist:

	No. 22. Arteriöses Blut.	No. 23. Pfortaderblut.	No. 24. Arteriöses Blut.	No. 25. Pfortaderblut.
Wasser	760,084	724,972	789,390	815,000
Fester Rückstand	239,952	257,028	210,610	185,000
Fibrin	11,200	8,370	6,050	3,285
Fett	1,856	3,186	1,320	1,845
Albumin	78,880	92,400	113,100	92,250
Globulin	136,148	152,592	76,400	72,690
Hämatin	4,872	6,600	3,640	3,900
Extractive Materien u. Salze	6,960	11,880	10,000	11,623

Auch in diesen Analysen findet man in No. 23 die Quantität festen Rückstand des Pfortaderbluts grösser, als die des arteriösen Bluts. In No. 25 dagegen kleiner. Es scheint die Ernährung oder eigentlich der Umstand, ob das Thier vor dem Tode längere Zeit nahrungslos, oder kurz vorher gefüttert worden war, Ursache der Mischungsverschiedenheit zu sein, da das Pfortaderblut wohlgenährter Thiere reicher, das hungernder ärmer an festen Bestandtheilen ist. Uebereinstimmend mit den Erfahrungen anderer Forscher ist der Fibrinegehalt des Pfortaderbluts geringer, als der des arteriösen, das Verhältniss der Blutkörperchenmenge zum Albumin im Pfortaderblute grösser, als im arteriösen. Endlich enthält das Pfortaderblut auch mehr Fett und mehr extractive Materien, als das arteriöse Blut.

Die Unterschiede, welche in der Zusammensetzung des Lebervenenbluts und des Pfortaderbluts vom Verfasser beobachtet worden sind, dürften von noch grösserem Interesse sein.

	No. 26. Pfortaderblut.	No. 27. Lebervenenblut.	No. 28. Pfortaderblut.	No. 29. Lebervenblut.
Wasser	815,000	814,000	738,000	725,000
Fester Rückstand	185,000	186,000	262,000	275,000
Fibrin	3,285	2,650	3,500	2,500
Fett	1,845	1,408	1,968	1,560
Albumin	92,250	103,283	114,636	130,000
Globulin	72,690	57,134	116,358	112,580
Hämatin	3,900	3,020	4,920	4,400
Hämaphäin	—	—	1,467	1,040
Extract. Materien u. Salze	11,623	12,312	16,236	17,160

Man findet, dass im Lebervenenblute mehr feste Bestandtheile und mehr Albumin, aber weniger Globulin als im Pfortaderblute enthalten sind. Auch die Quantität extractiver Materien ist im Lebervenenblute grösser, als im Pfortaderblute, geringer dagegen die Quantität Fibrin.

Eine Untersuchung, welche mit dem Nierenvenenblute und mit dem Blute der *Aorta* angestellt wurde, ergab folgende Resultate:

	No. 30. Blut der *Aorta*.	No. 31. Nierenvenenblut.
Wasser	790,000	778,000
Fester Rückstand	210,000	222,000
Fibrin	8,200	?
Albumin	90,300	99,230

Da aus dem Blute der *Aorta* in den Nieren der Harn abgeschieden wird, so rechtfertigt sich die grössere Quantität fester Bestandtheile, welche das Nierenvenenblut enthält. Was die Quantität Albumin anbetrifft, so ver-

hält sich das Nierenvenenblut zum Blute der *Aorta*, wie das Lebervenenblut zum Blute der Pfortader; es scheint darauf hinzudeuten, dass bei der Bildung des Hauptbestandtheils des Harns, das heisst des Harnstoffs, mehr die Blutkörperchen, als das Bluteiweiss betheiligt sind.

Es folgt nun eine Reihe pathologischer Untersuchungen, und zwar zuvörderst einige sich an die Analysen No. 4, 5 und 8 anschliessende Analysen von Entzündungsblut.

	No. 32. Blut einer 40-jährigen Frau mit Pneumonie.	No. 33. Blut einer Wöchnerin in d. 20ger Jahren mit *Phlebitis uterina*.	No. 34. Blut einer Wöchnerin in d. 20ger Jahren mit *Phlebitis uterina*.	No. 35. Blut einer Wöchnerin mit *Peritonitis*. Aderlass I.	No. 36. Blut derselben mehrere Stund. n. d. 1sten Aderlasse. Aderlass II.
Wasser	839,848	836,360	785,560	784,941	787,064
Fester Rückstand	160,152	136,640	214,440	215,059	212,936
Fibrin	9,152	7,640	4,440	4,459	4,366
Fett	2,265	3,120	4,320	4,035	3,350
Albumin	100,415	103,358	112,770	107,406	109,714
Globulin	34,730	40,000	74,130	84,623	83,532
Hämatin	1,800	2,080	3,400	3,591	3,733
Extract. Materie und Salze	8,003	7,649	12,390	10,350	9,440

Als ein in anderer Beziehung noch interessanter Fall findet hier noch die Analyse des Blutes eines mit Leberthran behandelten Phthisischen Platz, das auf eigenthümliche Weise von dem gewöhnlichen Blute durch fast gänzlichen Mangel an Fibrin sich unterscheidet. Der Kranke war in der letzten Zeit wegen drohenden Bluthustens öfter zur Ader gelassen worden. Das Blut der letzten Venäsection war sehr dunkel, dickflüssig, ohne Blutkuchen, nur einzelne geringe Quantitäten flockig ausgeschiedenen Fibrins enthaltend. Das Fett war so reich an Delphinsäure, dass es unverkennbar und stark den Geruch des Leberthrans aushauchte. Die Zusammensetzung dieses Blutes war in 1,000:

	No. 37.
Wasser	750,000
Fester Rückstand	250,000
Fibrin	Spuren
Fett	3,750
Albumin	131,000
Globulin	94,500
Hämatin	2,750
Extractive Materien und Salze	15,250

Auffallend ist noch in diesem Blute die geringe Quantität Hämatin, welche den Blutkörperchen beigemischt war, die nur 3 p. c. betrug. Dagegen enthielten die extractiven Materien und Salze ziemlich viel Hämaphäin, wodurch sie stark braun gefärbt wurden.

Das Blut Diabetischer zeigt keine besonders charakteristischen Abweichungen. Zucker wurde darin beobachtet, und zwar mehr in dem bald nach der Mahlzeit, als in dem früh nüchtern gelassenen Blute.

	No. 38. Blut eines 50jährigen Mannes.	No. 39. Blut eines 20jährigen Mädchens.
Wasser	794,663	789,490
Fester Rückstand	205,337	210,510
Fibrin	2,432	2,370
Fett	2,010	3,640
Albumin	114,570	86,000
Globulin	66,330	98,500
Hämatin	5,425	5,100
Extractive Materien und Salze	11,570	14,900
Zucker	2,500	Spuren.

Das Blut von an *morbus Brigthii* Leidenden fand der Verf. in seiner Zusammensetzung gar verschieden, so dass sich daraus kein bestimmter für die Krankheit specifischer Charakter entnehmen lässt. Im Allgemeinen wurde die Quantität des Bluteiweisses bedeutend grösser, als die der Blutkörperchen gefunden. Christison beobachtete dagegen in mehreren Fällen das umgekehrte Verhältniss. Als etwas Eigenthümliches muss die grosse Menge von Hämatin angeführt werden, welche, nach des Verfassers Versuchen, in den Blutkörperchen enthalten ist und bis auf 9,5 p. c. beobachtet wurde.

Das Blut eines 30jährigen an dieser Krankheit leidenden Mannes, dessen Zusammensetzung in der Analyse 42 mitgetheilt wird, zeichnet sich noch dadurch aus, dass das Serum ein noch fast milchiges Ansehen hatte, nicht etwa von suspendirtem Fette, sondern von kleinen mikroscopischen darin aufgeschwemmten runden Kügelchen, welche sich, nachdem sie abgeschieden waren, dem Fibrin ähnlich verhielten. Harnstoff wurde in allen diesen Blutarten nachgewiesen, und zwar in nicht ganz geringer Menge.

	No. 40. Blut eines 40jähr. Mannes.	N. 41. Blut eines 20jähr. Mannes.	No. 42. Blut eines 30jähr. Mannes.
Wasser	830,590	826,891	823,461
Fester Rückstand	169,410	173,109	176,539
Fibrin	7,046	3,060	5,000
Fett	2,403	1 860	2,520
Albumin	103,694	109,432	97,010
Globulin	40,151	41,300	54,090
Hämatin	3,808	4,377	5,100
Extract. Materien u. Salze	12,348	13,280	12,819

Interessant ist die Untersuchung eines Blutes, welches bei *Melaena* erhalten worden war. Das Blut war von dunkler Farbe, unangenehmem Geruche, durchaus frei von Faserstoff, und zeichnete sich aus durch eine ausserordentlich grosse Menge Fett, welches schmierig, sehr übelriechend und tief dunkelbraun von Hämaphäin gefärbt war. Die Quantität Hämatin war verhältnissmässig bedeutend, ausserordentlich gross aber die Menge Hämaphäin, das theils rein, theils mit extractiver Materie verbunden, abgeschieden wurde. Eben so war die Quantität extractiver Materie selbst sehr beträchtlich, geringe aber nur die Menge fester Bestandtheile überhaupt.

1000 Theile enthielten:

	No. 43.
Wasser	886,200
Fester Rückstand	113,800
Fibrin	—
Fett	9,000
Albumin	39,830
Globulin	36,530
Hämatin	3,018
Hämaphäin	2,220
Hämaphäin mit extractiver Materie	9,673
Extractive Materie und Salze	10,355

Es mag hier auch noch die Untersuchung eines icterischen Blutes Platz finden. Das Serum war braunroth, fast blutroth gefärbt; in dünnen Schichten hatte es citrongelbe Farbe. So bedeutend die Menge Biliphäin in dem Blute war, so konnte doch keine Spur von Bilin oder seiner Säure nachgewiesen werden. Dahingegen fand sich in dem Harne der Kranken, der so sehr reich an durch Gallenbraun gefärbter Harnsäure war, welche das Sediment darin bildete, eine bedeutende Quantität Gallenharz.

Das Blut enthielt in 1000 Theilen:

No. 44.

Wasser	770,000
Fester Rückstand	230,000
Fibrin	1,500
Fett	2,640
Albumin	126,500
Globulin	72,600
Hämatin	4,840
Hämaphäin	2,640
Extract. Materien, Salze u. Biliphäin	16,500

Das Blut, welches bei *morbus maculosus* aus den Rachenhöhlen secernirt und mit einer nicht unbeträchtlichen Menge Schleim- und Speichelmaterie durch den Mund entleert wurde, ist ebenfalls vom Verf. analysirt worden. Das Blut hatte einen unangenehmen Geruch, enthielt keinen Faserstoff; die verhältnissmässig in geringer Menge aufgeschwemmten Blutkörperchen senkten sich zu Boden, wo sie mit den Schleimballen einen Niederschlag bildeten. Die darüberstehende Flüssigkeit war roth gefärbt und enthielt gelöste Blutkörperchen. Das Mikroscop zeigte die Blutkörperchen in einem mehr aufgequollenen Zustande, wie man sie im gesunden Blute zu beobachten pflegt.

1000 Th. des Blutes enthielten:

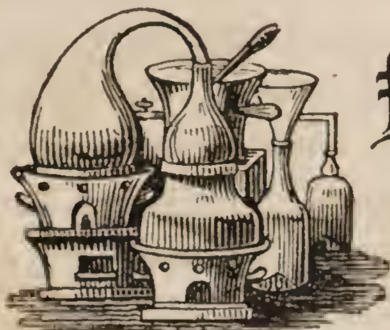
No. 45.

Wasser	948,889
Fester Rückstand	51,111
Fibrin	—
Fett	1,377
Albumin und Schleim	34,032
Globulin	5,610
Hämatin	0,102
Alkoholextract	4,635
Wasserextract, mit Salzen u. Ptyalin	2,550
Biliverdin	0,366

Ganz überraschend ist die Gegenwart des Biliverdin in diesem Blute. Aus einem genauen Examen der Kranken ging hervor, dass diese sich während der Absonderung des Blutes aus dem Munde nicht erbrochen hatte. Sollte der Gallenfarbestoff wirklich dem Blute angehören, so dürfte es wohl der Mühe werth sein, darauf hinzudeuten, ob nicht möglicher Weise in dieser Krankheit eine Anwesenheit von Galle im Blute zur Lösung der Blutkörperchen beigetragen und eine sogenannte Verflüssigung des Blutes bewirkt haben könnte. (*Froriep's neue Notizen No.* 378.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



29. Mai 1841. №. 22.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Analysen diabetischen Harns, von Apotheker C. A. Müller in Penzlin.

Erste Analyse; März 1840. Der frisch gelassene Harn hatte folgende Beschaffenheit: Er war klar, von hellgelber, sich ein wenig ins Grünliche ziehender Farbe; am Boden des Gefässes hatte sich ein Niederschlag abgelagert, der beim Schütteln flockig erschien. Der Geruch war schwach, süsslich, milchähnlich; der Geschmack deutlich süss, ein wenig salzig. Spec. Gewicht 1,036. Er röthete schwach Lackmus, und mit Bierhefe versetzt ging er in geistige Gährung über. In einem offenen Glase längere Zeit aufbewahrt bedeckte er sich mit einer weissen Haut und setzte farblose Krystalle an die Wände desselben ab, deren Menge und Grösse jedoch zu unbedeutend war, um eine genauere Prüfung zuzulassen. Die weitere Herzählung der chemischen Charaktere hielt ich für überflüssig, sie stimmen aber mit denen überein, die in der zweiten Analyse angeführt sind.

100 Unzen des Harns wurden filtrirt und dadurch der Harnblasenschleim, verbunden mit phosphorsaurem Kalk, abgeschieden, dessen Quantität 1 Dr. 6 Gr. nach dem Austrocknen betrug. Die Flüssigkeit wurde dann erhitzt und durch abermaliges Filtriren das koagulirte Albumin abgesondert, wovon 42 Gran erhalten wurden. Mit dem Erhitzen im Wasserbade wurde sodann fortgefahren, bis die Flüssigkeit Syrupsconsistenz zeigte, wobei sich ein ähnlicher, aber zugleich süsslicher Geruch, wie beim normalen Harn entwickelte. So stellte er ein, gutem *Mel despumatum* an Farbe gänzlich und fast auch an Geruch und Geschmack gleichendes, dickliches Fluidum dar.

Dasselbe wurde hierauf mit heissem Weingeist von 65 p. c. R. versetzt, die dadurch ausgeschiedenen Stoffe durch Filtration gesondert, ausgewaschen, getrocknet und zur spätern Behandlung bei Seite gelegt. Die abgelaufene Flüssigkeit aber wurde der allmähligen Verdunstung und Krystallisation überlassen. In der etwas hohen Schicht von Flüssigkeit jedoch ging die Abscheidung des Zuckers sehr langsam von Statten, sie wurde deshalb in flache Schalen gegossen und dadurch in dünnere Lagen gebracht. Der Zucker krystallisirte nun rasch, die ganze Flüssigkeit erstarrte zu kleinen, unter dem Mikroskop spiessig erscheinenden Krystallen, die zu körnig-warzigen oder blumenkohlähnlichen Häufchen zusammen gruppirt waren. Diese Zuckermasse hatte ein schmutzig-gelbliches Ansehen, ähnlich der Moskovade, schmeckte aber etwas weniger süss und ausserdem nach dem daran haftenden Harnextracte. Der Geruch war ebenfalls dem Rohzucker ähnlich. Hie und da fanden sich einzelne Krystalle, die reiner und unter der Loupe als vierseitige Säulen erschienen.

Um die anhängenden extractiven Theile vom Zucker zu entfernen, wurde er mit Weingeist von 90 p. c. R. übergossen, einige Tage damit stehen gelassen, darauf der gelb gefärbte Weingeist abfiltrirt und verdunstet. Durch diese Extraction behielt der Zucker nur noch eine unbedeutende gelbliche Färbung, und sein Gewicht betrug 6 Unzen 49 Gran. Durch Kochen mit thierischer Kohle wurde er noch weisser erhalten, aber die Art zu krystallisiren blieb dieselbe. Ich fand diese Methode, das Harnextract auszuziehen, weniger umständlich, als die wohl sonst befolgte, nach welcher dies durch einen, unter eine Glasglocke aufgehängten, feuchten Schwamm bewerkstelligt wird. Ohne Verlust an Zucker geht es dabei auch schwerlich ab, indem sich denken lässt, dass die angezogene Feuchtigkeit wohl das Harnextract nicht allein löst.

Der erhaltene spirituöse Auszug wurde bis zur steifen Extractconsistenz verdunstet. Es blieben 3 Unzen 7½ Dr. eines hellbraunen, zähen, ein wenig salzig schmeckenden, hygroscopischen Extracts, welches dem Pferdeharn ähnlich roch. Es hatte ausserdem noch folgende Eigenschaften: Beim Erhitzen im Platintiegel blähte es sich auf unter Ausstossen brenzlig-ammoniakalischer Dämpfe, hinterliess eine voluminöse Kohle und zuletzt wenig schwarze geschmolzene Substanz, die mit Wasser ausgezogen, eine alkalisch reagirende Flüssigkeit gab. Kali, oxalsaures Kali und Galläpfeltinctur brachten keine Niederschläge in der Lösung des Extracts hervor. Chlorbaryum gab eine Trübung, die aber auf Zusatz von Salpetersäure verschwand; salpetersaures Silberoxyd ein käsiges, in Ammoniak lösliches Präcipitat. Chlorwasserstoff und Kali bewirkten, besonders beim Erhitzen, die Entwicklung eines widerlich ammoniakalischen Geruchs, so wie eine dunkelrothe Färbung. Wurde

die mit Chlorwasserstoff versetzte Lösung abgedampft, so blieb zuletzt eine schwarze schmierige, grumöse, hygroscopische Masse. Aether färbte sich, mit dem Extracte erhitzt, gelblich und hinterliess beim Verdunsten eine rothbraune, durchscheinende, erkaltet brüchige Substanz, die beim Erhitzen den pferdeharnähnlichen Geruch in starkem Masse besass, jedoch sich sonst dem spirituösen Extracte gleich verhielt.

Beim Hinzuthun von Chlorwasserstoff zu der Lösung des spirituösen Extracts war kein Niederschlag entstanden, selbst nicht nach wochenlangem Stehen und durch Concentration. Hiernach lässt sich auf die Abwesenheit von Hippursäure schliessen, was eine Bestätigung der von Berzelius ausgesprochenen Ansicht sein möchte, dass nämlich die Hippursäure, wenn sie gleich von Lehmann im diabetischen Harn gefunden wurde, dennoch nicht immer darin enthalten sei.

Wurde zu dem gelösten Harnextracte Salpetersäure gefügt, und zwar in bedeutender Menge, so entstand sogleich keine Veränderung, nach einiger Zeit aber bildeten sich glänzende, schuppige und auch, besonders zu Anfange, körnige prismatische Krystalle von gelblicher Farbe, die sich als salpeters. Harnstoff erwiesen, indem sie sauer reagirten, leichtlöslich in Wasser und Alkohol waren, auf Platinblech erhitzt, verpufften und, ohne Rückstand zu lassen, verflüchtigt wurden; ferner durch Oxalsäure und Salpetersäure die concentrirte wässrige Lösung gefällt und durch Erhitzen und rauchende Salpetersäure dieselbe zersetzt wurde. Das Gewicht desselben betrug 2 Drachm. 36 Gr., die 1 Dr. 16 Gr. reinen Harnstoffs entsprachen.

Es wurde hierauf der Rückstand vorgenommen, der sich beim Zusatz des Weingeistes von 65 p. c. R. zu dem abgedampften Harn gezeigt hatte und einstweilen bei Seite gelegt worden war. Er hatte eine graue Farbe und wog 28 Gran. Als er mit Wasser ausgekocht und die Lösung durch Filtration gesondert worden, blieb auf dem Filter ein heller gefärbter Rückstand, der getrocknet 10 Gran wog. Der wässrige Auszug verdunstet, hinterliess eine braune Masse, die auf Zusatz von Kali keinen Ammoniakgehalt bemerken liess, eben so wenig durch Erhitzen in einer Glasröhre. Sie wurde verbrannt, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und mit Platinchlorid versetzt, wodurch ein bedeutender Kaligehalt nachgewiesen ward. Ueberdies enthielt sie noch, wie sich durch Zusatz von Chlorbaryum und salpetersaurem Silberoxyd ergab, Schwefelsäure und Chlorwasserstoff. Die Säuren wurden an Basen gebunden und darnach der Gehalt an schwefelsaurem Kali, welcher 4 Gran, und der an Chlorkalium berechnet, welcher 7 Gran betrug.

Es blieb nun noch der hellgraue, pulvrige Rückstand übrig, den weder Weingeist noch Wasser gelöst hatte. Ein Ammoniaksalz war darin nicht zu entdecken. In Salpetersäure löste er sich unter Aufbrausen auf, bis auf

einen weissen Rückstand, Kieselerde, 2 Gran an Gewicht betragend. In der abfiltrirten salpetersauren Auflösung brachte Ammoniak einen Niederschlag von basisch phosphorsaurem Kalk hervor. Nach dem Abfiltriren und Glühen wog dieser 6 Gran. Durch Oxalsäure entstand in der noch viel freies Ammoniak enthaltenden Lösung ein Präcipitat von oxalsaurem Kalk, der nach dem Glühen 1½ Gran kohlensauren Kalk gab.

Phosphorsaures Natron gab auch noch eine Trübung, die von einer Spur Magnesia, vorher gebunden an die ausgetriebene Kohlensäure, herrührte.

Die weitere Untersuchung des Harnextractes wurde unterlassen, weil die erhaltenen Resultate für den zu Anfange angedeuteten Zweck hinreichend erschienen.

Hiernach enthalten 100 Unzen des Harns:

Harnzucker	6	Unzen	—	Dr.	49	Gran
Harnstoff	—	„	1	„	16	„
Harnblasenschleim mit Knochenerde	—	„	1	„	6	„
Albumin	—	„	—	„	42	„
Extract in Weingeist löslich	3	„	7	„	30	„
Schwefelsaures Kali	—	„	—	„	4	„
Chlorkalium	—	„	—	„	7	„
Basisch phosphorsauren Kalk	—	„	—	„	6	„
Kohlensauren Kalk	—	„	—	„	1½	„
Kohlensaure Bittererde	—	„	—	„	Spuren	
Kieselerde	—	„	—	„	2	Gran
Wasser	89	„	4	„	16½	„
	100					

Zweite Analyse nach dem Gebrauche des Marienbader Kreuzbrunnens an der Quelle, im October 1840.

Der Harn hatte jetzt folgende physikalische Eigenschaften: Er enthielt einen voluminösen Bodensatz, in welchem sich drei verschieden gefärbte Ablagerungen unterscheiden liessen. Die untere war unbedeutend und bestand aus Theilchen von ziegelrother Farbe, die folgende Schicht hatte ein gelbliches Ansehen, und die oberste erschien weiss und flockig. Die über denselben befindliche Flüssigkeit war vollkommen klar und hellgelb, der Geruch schwach, beim Erhitzen molkenähnlich, der Geschmack widerlich süsslich, zugleich salzig, und zwar etwas mehr als bei dem früher untersuchten. Auf der Oberfläche bildete sich nach einiger Zeit ein weisses Häutchen, wie beim normalen Harn, ein Zusatz von Salpetersäure aber verhinderte dessen Entstehen. Das spec. Gew. war 1,045.

Die chemischen Charactere betreffend, gab er nachstehende Reactionen: Lackmus wurde geröthet. Ammoniak bewirkte bedeutende Trübung,

später voluminösen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Bittererde. Oxalsaures Ammoniak brachte starke Trübung, später einen weisslichen Niederschlag von Kalk und phosphors. Ammoniaktalk hervor. Chlorbaryum gab einen weissen Niederschlag schwefelsaurer Salze. Neutrales essigs. Bleioxyd bewirkte ein weisses, copiöses und flockiges Präcipitat, von Phosphorsäure herrührend. Alaunlösung trübte den Harn des Albumingehalts wegen, eben so Quecksilberchlorid, später setzte sich auch eine ziemliche Menge Albumin zu Boden. Salpetersaures Silberoxyd erzeugte einen bedeutenden käsigen Niederschlag, welcher nur zum kleinsten Theile von Salpetersäure gelöst wurde, was sowohl auf Phosphorsäure, als Chlorwasserstoff deutete. Galläpfeltinctur gab zuerst unbedeutende Trübung, später aber erfolgte ein ziemlich starker, ein wenig gelblicher Niederschlag von Schleim und extractiven Bestandtheilen. Salpetersäure bewirkte keine Veränderung, beim Erwärmen jedoch färbte sich der Harn dunkler, und wenn er concentrirt wurde, so setzte sich ein grauer Niederschlag ab. Mit Hefe versetzt, ging er nach Verlauf einer Stunde bei 27° C. in geistige Gährung über.

Zwischen dem Tag- und Nachtharn konnte ich keine Verschiedenheit wahrnehmen.

Der Gehalt an festen trocknen Substanzen betrug 8 p. c.

30 Unzen des Harns wurden filtrirt. Auf dem Filter blieb ein gelber Rückstand, der mit Theilen von ziegelrother Farbe gemischt war und an Gewicht 10 Gran betrug. Dieser Rückstand wurde mit Alkohol extrahirt und dadurch rother Farbstoff und harnsaures Ammoniak gelöst, deren Gewicht, nach vorsichtigem Verdampfen des Alkohols, $3\frac{1}{2}$ Gran betrug. Der gelbe Rückstand wurde hierauf mit Essigsäure behandelt, welche den gelben Farbstoff löste, der nach dem Trocknen 2 Gran wog. Die rückständigen $4\frac{1}{2}$ Gr. bestanden aus Knochenerde, Kieselsäure und Harnsäure.

Hierauf wurde der filtrirte Harn mit Ammoniak versetzt und dadurch ein Niederschlag von phosphorsaurer Kalk- und Talkerde, vermischt mit organ. Substanz, erhalten. Nachdem er durch Filtration gesondert und getrocknet worden, wog er 15 Gran, die durch Glühen, um die organ. Substanz zu zerstören, auf 9 Gran reducirt wurden. In diesen fanden sich, nachdem sie auf die gewöhnliche Weise analysirt worden, 3 Gran phosphors. Kalk und 6 Gran phosphors. Bittererde.

Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun zur Syrupsconsistenz verdampft und zum Krystallisiren hingestellt.* Nach einigen

---

* Nach der Methode, die Berzelius in seinem Lehrbuche Band 9 angiebt, wollte es mir nicht glücken, den Zucker abzuscheiden.

Monaten sonderten sich daraus körnige, dem Rohrzucker ähnliche, nur nicht so süss schmeckende Krystalle ab, welche herausgenommen und durch Pressen zwischen Fliesspapier von anhängenden extractiven Theilen befreit wurden, worauf ihr Gewicht 4 Dr. 35 Gran betrug. Aus dem zurückgebliebenen Extracte schieden sich durch Zusatz von Salpetersäure noch 20 Gran Harnsäure aus. Später sonderten sich aus derselben Flüssigkeit, nachdem sie filtrirt und concentrirt worden, 50 Gran salpeters. Harnstoffs ab, welche 26,4 Gran reinen Harnstoffs entsprachen.

Hiernach hatten sich also in 30 Unzen Harn gefunden:

Rother Farbstoff und harns. Ammoniak						3½	Gran
Gelber Farbstoff						2	„
Knochenerde, Kieselsäure und Harnsäure						4½	„
Phosphorsaure Bittererde						6	„
Phosphorsaurer Kalk						3	„
Harnsäure						20	„
Harnstoff						26	„
Trocknes Extract, in Wasser löslich	1	Unze	5	Dr.		32	„
Krystallisirter Harnzucker	—	„	4	„		35	„
Wasser	27	„	4	„		48	„
	30 Unzen.						

Es ergiebt sich also durch diese Untersuchung eine bedeutende Verschiedenheit des Harns von dem früher analysirten, wie sich auch schon nach dem veränderten Geschmack desselben und der Krystallisation des Zuckers vermuthen liess. Bei der vorigen Analyse wurden in 100 Unzen Harn 6 Unzen 49 Gran Zucker nachgewiesen, bei dieser sind aber auf 100 Unzen nur 1 Unze 7 Dr. 17 Gr. gefunden worden. *(Originalmittheilung.)*

De Marignac über die Einwirkung der Salpetersäure auf Naphthalin und Chlornaphthalin und über die Constitution des Naphthalins.

1) Einwirkung der Salpetersäure auf Naphthalin. Laurent hat bekanntlich auf diesem Wege zwei neue Körper, *Nitronaphthalase* und *Nitronaphthalese*, erhalten. Der Verf. fand, dass die Einwirkung noch weiter geht. Erhält man das Naphthalin mit der Salpetersäure einige Zeit im Sieden, so dass es in Nitronaphthalese umgewandelt ist, so wirkt die Säure nur noch sehr schwach darauf ein; sie destillirt fast völlig über, ohne dass sich viele rothe Dämpfe entwickeln; wenn aber der grösste Theil der Säure verjagt ist, so steigt die Temperatur, es treten wieder reichliche rothe Dämpfe auf, die bald nachher wieder verschwinden, wenn alle Salpetersäure

übergegangen ist; es bilden sich alsdann weisse Dämpfe von sublimirendem Nitronaphthalese, und wenn die Temperatur nicht gemässigt wird, so zersetzen sich diese Dämpfe plötzlich, indem sie sich mit schwacher Explosion entzünden; in der Retorte bleibt nur eine kohlige Masse. Zur Darstellung der Produkte, die sich bei dieser Einwirkung der Salpetersäure in hoher Temperatur bilden, goss man die Säure mittels eines in eine Spitze ausgezogenen Trichters in kleinen Portionen in die Retorte. Man wartete jedesmal mit dem neuen Zusatz, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickelten, und setzte diese Operation mehrere Tage fort. Jeden Abend wurde die in der Retorte enthaltene Masse mit Wasser behandelt, um die geringe Menge der hierbei gebildeten löslichen Säure abzuscheiden. Man erhielt so drei verschiedene Produkte:

1) Die in Wasser lösliche Säure, Nitronaphthalinsäure.

2) Den unlöslichen Rückstand, der hauptsächlich aus einer Substanz besteht, welche man, nach der Nomenclatur von LAURENT, Nitronaphthalise nennen müsste.

3) Eine in feinen, biegsamen Nadeln krystallisirte Substanz, die in dem Retortenhalse sublimirte und mit der fortwährend destillirenden Salpetersäure überging, worin sie sich völlig löste.

Zur Abscheidung und Reinigung dieser Substanz wurde der grösste Theil der Salpetersäure in gelinder Wärme verdampft und dann etwas Wasser zugesetzt, wodurch sie vollständig gefällt wurde. Aus der Auflösung in sehr viel kochendem Alkohol fällt sie beim Erkalten grösstentheils in sehr feinen, biegsamen, etwas gelblichen Nadeln heraus. Die Analyse dieser Substanz zeigte, dass es nur Nitronaphthalese war, deren Destillation durch die Salpetersäure erleichtert worden war.

C	54,92	20	1528,70	55,43
H	2,83	12	74,88	2,71
N	12,46	4	177,04	12,80
O	29,79	8	800,00	29,06
	100,00		2757,66	100,00

Nitronaphthalis. Der mehrmals mit kochendem Wasser gewaschene Rückstand der Behandlung des Naphthalins mit Salpetersäure schmolz bei 100°, war schwefelgelb, in der Kälte sehr brüchig. Er wurde, fein zerrieben, mit kaltem Aether behandelt; der Aether färbte sich gelb, durch Auflösung einer sehr geringen Menge einer Substanz, die nach der Verdunstung des Aethers als ein klebriges, gelbes, in Wasser unlösliches Harz zurück blieb. Das durch den Aether entfärbte Pulver ist das Nitronaphthalis. Es ist sehr schwach gelblich gefärbt, fast unlöslich in Aether, selbst in kochendem, wenig löslich in kochendem Alkohol, woraus es beim Erkalten als kry-

stallinisches Pulver niederfällt, unlöslich in kaltem Wasser; kochendes Wasser löst davon nur so viel auf, dass es beim Erkalten sich trübt. Löst sich in geringer Menge in Salpetersäure und wird daraus durch Wasser gefällt. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen es mit schön rother, bald aber in Schwarz übergehender Farbe.

Es schmilzt etwas über 100°, verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen ohne Rückstand, zersetzt sich aber sehr oft rasch mit schwacher Verpuffung und röthlicher Flamme, und hinterlässt viel Kohle. Die Analyse dieser Substanz gab folgende Resultate:

C	45,83	46,41	20	1528,70	46,01
H	1,91	2,02	10	62,40	1,88
N	16,59	16,59	6	531,12	15,99
O	35,67	34,98	12	1200,00	36,12
	100,00	100,00		3322,22	100,00

Das Nitronaphthalis lässt sich, dieser Zusammensetzung zufolge, nach den Ansichten von LAURENT, als salpetrigsaures Naphthalis, $C_{20} H_{10} O_3 + 3 N_2 O_3$, betrachten. Man kann aber auch annehmen, dass es 3 Aeq. Untersalpetersäure enthält, welche 3 Aeq. Sauerstoff ersetzen, wonach die Formel $C_{20} H_{10} + 3 (N_2 O_4)$ wäre. Nach der ersteren Annahme müsste sich bei Behandlung des Nitronaphthalis mit Kali salpetrige Säure abscheiden und Naphthalis oder wenigstens ein stickstofffreies Produkt erhalten werden, welches durch weitere Zersetzung dieses hypothetischen Radikals entstünde. Dies ist indessen nicht der Fall.

Das Nitronaphthalis löst sich langsam in einer wässrigen Auflösung von Aetzkali, sehr leicht in einer weingeistigen; in beiden Fällen erhält man eine rothe Flüssigkeit, die nach und nach sehr dunkel braunschwarz wird. Die Einwirkung geht in der Kälte langsam, beim Erhitzen fast augenblicklich vor sich; gleichzeitig entwickelt sich viel Ammoniak. Sättigt man die Flüssigkeit mit Salzsäure oder einer anderen Säure, so erhält man einen flockigen, braunschwarzen, sehr voluminösen Niederschlag, während ein ziemlich lebhaftes Aufbrausen eintritt, was anzeigt, dass sich Kohlensäure gebildet hat.

Die braune Materie ist unlöslich in Wasser und Alkohol; es lösen sich wenigstens nur Spuren auf, die indessen hinreichen, die Flüssigkeit gelb zu färben; sie ist ganz unlöslich in Aether. Von concentrirter Salzsäure, so wie von verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure wird sie nicht verändert. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie unter Entwickelung von schwefliger Säure; in concentrirter Salpetersäure löst sie sich, indem salpetrige Säure frei wird; die gelbgefärbte Auflösung lässt beim Verdünnen mit Wasser ein gelbes, in Wasser unlösliches, in Aether lösliches Pulver fallen.

Der braune Körper löst sich sehr leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien, ohne aus letzteren Kohlensäure zu entwickeln. Die Auflösungen bilden beim langsamen Verdampfen eine klebrige Masse; die ammoniakalische Auflösung verliert beim Kochen nach und nach ihr Ammoniak und der schwarze Körper fällt nieder; diese Auflösungen haben eine sehr intensiv braune Farbe; Silber-, Blei-, Baryt- und Kalksalze schlagen daraus den braunen Körper, in Verbindung mit einer geringen Quantität des Oxyds dieser Metalle, oder wahrscheinlicher mit einem Theil der Salze selbst, vollständig nieder; diese Verbindungen haben keine bestimmte Zusammensetzung und scheinen sich durch lange fortgesetztes Waschen zu zersetzen. Der braune Körper wird durch alle Säuren aus diesen Auflösungen gefällt.

Dieser Körper bildet einen sehr voluminösen Niederschlag, der sich beim Trocknen ausserordentlich zusammenzieht zu einer schwarzen, harten, glänzenden, anthracitähnlichen Masse, die ihre Löslichkeit in Alkalien hierdurch nicht eingebüsst hat.

Erhitzt man sie in einer Röhre, so entwickelt sich Wasser, empyreumatische Dämpfe und es bleibt viel Kohle zurück. Bei raschem Erhitzen auf einem Platinblech zersetzt sie sich unter Funkensprühen mit rother Flamme. — Obschon dieser Körper keine bestimmten Verbindungen zu bilden scheint, so stellen die folgenden analytischen Resultate seine Zusammensetzung doch mit einiger Sicherheit fest.

C	56,10	56,38	12	917,22	56,21
H	2,71	2,66	6	37,44	2,30
N	10,67	10,91	2	177,04	10,85
O	30,52	30,05	5	500,00	30,64
	100,00	100,00		1631,70	100,00

Unterwirft man die von der braunen, durch Salzsäure gefällten Materie getrennte Flüssigkeit der Destillation, so erhält man eine saure Flüssigkeit, welche salpetersaures Silber- und Quecksilberoxyd in der Wärme zu Metall reducirt; mit Alkohol und Schwefelsäure behandelt, riecht sie nach Ameisenäther. Ausserdem glaubt man, an dieser Flüssigkeit auch einen schwachen Geruch nach Blausäure zu bemerken.

Nitronaphthalinsäure. Diese Säure ist in dem in Wasser löslichen Antheil von der Behandlung des Naphthalins mit Salpetersäure enthalten. Man erhielt immer nur eine sehr geringe Menge, und es scheint, dass sie sich eher beim Beginn der Operation erzeugt, also vor dem Zeitpunkt, wo alles Naphthalin in Nitronaphthales umgewandelt ist. Sie ist in der wässrigen Auflösung von einer harzartigen Materie begleitet, die für sich allein in Wasser nicht löslich, aber sehr leicht in einer sauren Flüssigkeit löslich ist. Man trennte sie davon durch Verdampfen der Auflösung zur

Trockne und Zusatz von etwas kaltem Wasser. Der grösste Theil der Nitronaphthalinsäure bleibt als schwach gelb gefärbtes krystallinisches Pulver zurück; die geringe Menge von Salpetersäure, die in der rückständigen Masse geblieben ist, reicht hin, die harzartige Materie aufzulösen. Die Nitronaphthalinsäure krystallisirt, nach dem Auflösen in kochendem Wasser, beim Erkalten in schönen, blassgelben, durchsichtigen Krystallen, welche einem rhomboidalen Prisma ähnlich sind; die Flächen sind aber so gestreift, dass dies nicht sicher zu erkennen ist. Man reinigt sie durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser oder Aether.

Schüttelt man die Auflösung der harzartigen, von der Nitronaphthalinsäure abgeschiedenen Materie mit Aether, so wird sie von dem Aether fast ganz aufgenommen, welcher damit eine gelbe Flüssigkeit bildet, die, je nach dem Verhältniss des Aethers, auf der wässrigen Flüssigkeit schwimmt oder darin zu Boden sinkt. Beim Verdampfen der wässrigen Auflösung erhält man von Neuem Krystalle von Nitronaphthalinsäure, die durch Krystallisation gereinigt werden.

Die Nitronaphthalinsäure löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser, viel weniger in kaltem. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether; beim Verdampfen des Aethers bildet sie deutliche, aber ziemlich kleine Krystalle, von der Form eines rhomboidalen Prisma's, mit Abstumpfungen auf zwei entgegengesetzten Kanten des Prisma's, dessen Grundflächen so genähert sind, dass die Krystalle kleine, verlängerte sechsseitige Blättchen bilden. Selbst die aus einer wässrigen Auflösung erhaltenen Krystalle scheinen kein Krystallwasser zu enthalten; sie bleiben bei 100° vollkommen durchsichtig.

Beim Erhitzen in einer Röhre schmilzt die Säure und zersetzt sich dann unter Bräunung und Entwickelung von reizend riechenden Dämpfen; erhitzt man rasch, so entzünden sich diese Dämpfe mit rother Flamme, indem sich viel Kohle absetzt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure gab folgende Resultate:

C	45,73	45,12	16	1222,96	45,94
H	2,55	2,51	10	62,40	2,35
N	6,59	6,68	2	177,04	6,65
O	45,13	45,69	12	1200,00	45,06
	100,00	100,00		2662,40	100,00

In dem Silber- und Barytsalz findet man, dass 2 At. fixer Base 2 At. Wasser der krystallisirten Säure vertreten, ihre Formel muss daher durch $C_{16}\ H_6\ N_2\ O_{10} + 2\ Ag\ O$ ausgedrückt werden.

Die Nitronaphthalinsäure löst sich leicht in Ammoniak; die kochend gesättigte Auflösung setzt beim Erkalten dünne, farblose, perlmutterglänzende,

dem Naphthalin ähnliche Blättchen ab. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und ziemlich löslich in Alkohol.

Nitronaphthalinsaures Silberoxyd, $C_{16} H_6 N_2 O_{10} + 2 AgO$. Schlägt sich als weisses, in Wasser unlösliches Pulver nieder, wenn man eine kochend heisse Auflösung von nitronaphthalinsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Beim Erhitzen zersetzt es sich rasch, mit schwacher Explosion, so dass es, zur Bestimmung des Atomgewichts, in Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt werden muss.

C	22,56	16	1222,96	22,90
H	0,86	6	37,44	0,70
N	2,85	2	177,04	3,31
O	20,42	10	1000,00	18,73
AgO	53,31	2	2903,22	54,36
	100,00		5340,66	100,00

Basisch nitronaphthalinsaures Bleioxyd, $C_{16} H_6 N_2 O_{10} + 4 PbO$. — Das neutrale Salz konnte man nicht erhalten. Giesst man essigsaures Bleioxyd in eine Auflösung von nitronaphthalinsaurem Ammoniak, so entsteht ein flockiger Niederschlag, der beim Kochen ein gelblich weisses, in Wasser unlösliches Pulver bildet. Es zersetzt sich ebenfalls rasch beim Erhitzen, man kann es aber durch Schwefelsäure zerlegen. Der Stickstoff wurde nicht darin bestimmt.

C	15,67		16	1222,96	15,26
H	0,54		6	37,44	0,46
N	„		2	177,04	2,21
O	„		10	1000,00	12,48
PbO	68,60	70,52	4	5578,00	69,59
				8015,44	100,00

Nitronaphthalinsaurer Baryt, $C_{16} H_6 N_2 O_{10} + 2 BaO$. Der nitronaphthalinsaure Baryt ist völlig unlöslich, selbst beim Kochen mit überschüssiger Nitronaphthalinsäure; er bildet ein leichtes, gelblich-weisses Pulver, welches bei 100° getrocknet kein Wasser enthält und sich in höherer Temperatur wie die vorhergehenden Salze unter Verpuffung zersetzt. Er enthält 44,29 p. c. Baryt.

Die Nitronaphthalinsäure bietet ein unzweifelhaftes Beispiel einer zweibasischen Säure dar, da es unmöglich ist, ihr Atomgewicht nur halb so gross anzunehmen, weil man alsdann in einem Atom Säure $1\frac{1}{2}$ Aeq. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Aeq. Stickstoff haben würde.

Leitet man Schwefelwasserstoff in nitronaphthalinsaures Bleioxyd, welches in Wasser zertheilt ist, so wird das Salz leicht zersetzt; es bildet sich Schwefelblei, und man erhält eine farblose Flüssigkeit,

die in gelinder Wärme ganz geruchlos wird, indem sie sich nur schwach trübt, von abgeschiedenem Schwefel. Ueberlässt man die filtrirte Auflösung in einem offenen oder hermetisch verschlossenen Gefässe sich selbst, so wird sie bald gelblich und setzt nach und nach einen braunschwarzen Körper ab; dieser Körper bildet sich beim Kochen der Auflösung sehr schnell. Er hat mit der durch Einwirkung von Kali auf Nitronaphthalis entstehenden Materie die grösste Aehnlichkeit, ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Salzsäure, löst sich in Alkalien mit dunkelbrauner Farbe und wird durch Säuren daraus wieder gefällt.

Wenn man nach der Verjagung des Schwefelwasserstoffs und Abfiltriren des Schwefels, der Flüssigkeit sogleich essigsaures Bleioxyd zusetzt, so erhält man einen weisslichen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher beim Erhitzen wie die nitronaphthalinsauren Salze verpufft.

C	18,22	16	1223	18,72
H	0,84	8	50	0,76
N		2	177	2,71
O		9	900	13,77
PbO	63,94	3	4183	64,04
			6533	100,00

In diesem Salze wäre hiernach eine Säure enthalten, die sich von der Nitronaphthalinsäure dadurch unterscheidet, dass in ihr 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt ist. Dies darf indessen bis jetzt nur als Vermuthung betrachtet werden. Es ist nur so viel gewiss, dass das nitronaphthalinsaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, unter Bildung einer neuen Säure, zerlegt wird, deren wässrige Auflösung eine freiwillige Zersetzung erleidet. Eine Auflösung von Nitronaphthalinsäure scheint bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff keine Veränderung zu erfahren.

2) Einwirkung der Salpetersäure auf Chlornaphthalin. Der Verf. konnte eine mit LAURENTS Naphthalinsäure übereinstimmende Säure auf diesem Wege nicht erhalten; indessen behält er für seine abweichende, aus Mangel an Material nur unvollständig untersuchte Säure den Namen Naphthalinsäure einstweilen bei. Das Chlorwasserstoff-Chlornaphthalis stellte man, nach LAURENTS Angabe, durch längeres Hinüberleiten von Chlorgas über geschmolzenes Naphthalin dar. Man erhält so eine butterartige, in kochendem Wasser schmelzbare Masse; durch wiederholtes Waschen mit kaltem Aether lässt sich daraus eine ölartige, grünliche Flüssigkeit abscheiden; es bleibt dann ein vollkommen weisses, krystallinisches Pulver, welches das Chlorwasserstoff-Chlornaphthales (Naphthalinchlorür nach BERZELIUS) ist. Seine Identität mit dem von LAURENT so bezeichneten Produkt ergiebt sich aus folgenden Analysen:

C	44,72	20	1528,70	44,97
H	3,04	16	99,83	2,90
Cl	52,20	8	1770,60	52,13
	99,96		3399,13	100,00

Diese Verbindung wurde in einer mit Vorlage versehenen Retorte mit concentrirter Salpetersäure gekocht. Es entwickelten sich reichliche Dämpfe von salpetriger Säure; als diese aufhörten, sich zu bilden, wurde die Destillation noch so lange fortgesetzt, bis der grösste Theil der Salpetersäure verjagt war. Die Vorlage enthielt, neben der übergegangenen Salpetersäure, eine geringe Menge einer ölartigen Flüssigkeit, von äusserst stechendem Geruch, auf die der Verf. weiter unten zurückkommen wird.

Der Rückstand in der Retorte wurde in kochendem Wasser gelöst; beim Erkalten schied sich Naphthalinsäure in kleinen, etwas gelblichen, krystallinischen Häufchen ab. Sie wurden in Ammoniak gelöst und die Auflösung langsam verdampft, wo saures naphthalinsaures Ammoniak in ganz farblosen, sechsseitigen Blättchen krystallisirte. Dieses Salz diente zur Darstellung des naphthalinsauren Silberoxyds, eines krystallinischen, in Wasser etwas löslichen Niederschlags.

Nach Laurent besitzt dieses, so wie die übrigen naphthalinsauren Salze, die charakteristische Eigenschaft, beim Erhitzen zu schmelzen und sich wurmförmig zu verlängern. Das vom Verf. erhaltene Salz zeigte dieses Verhalten nicht, es schmolz beim Erhitzen und zersetzte sich rasch unter Verpuffung fast wie die nitronaphthalinsauren Salze, aber weniger heftig.

Vier Atomgewichtsbestimmungen dieses Salzes, sowohl durch Verbrennen, wie auch durch Auflösen in Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure angestellt, gaben die Zahlen **2446**, **2461**, **2516** und **2421**. Diese Zahlen stimmen nicht sehr gut unter sich, sie weichen aber noch mehr von der nach der Laurent'schen Formel $C_{10}\ H_4\ O_4 + Ag\,O$ berechneten ab, welche als Atomgewicht **2641** giebt.

Bei drei Analysen dieses Salzes erhielt man im Mittel **25,07** p. c. Kohlenstoff und **1,40** Wasserstoff. Es enthält Stickstoff und entwickelt, mit Kali geschmolzen, Ammoniak; der Stickstoff konnte indessen, aus Mangel an Materie, nicht bestimmt werden. Das Mittel aus den obigen Atomgewichtsbestimmungen ist **2461**; verdoppelt man es und berechnet darnach die Verhältnisse von Kohlen- und Wasserstoff, so findet man:

Kohlenstoff	1234
Wasserstoff	69
Sauerstoff und Stickstoff	716
Silberoxyd	2903
	4922

Es scheint hieraus hervorzugehen, dass das Salz auf 2 Atome Basis 16 At. Kohlenstoff (1223) und 10 At. Wasserstoff (62) enthält.

Beim Verdampfen der sauren Auflösungen des naphthalinsauren Silberoxyds, woraus das Silber zur Atomgewichtsbestimmung durch Salzsäure gefällt war, blieb die Naphthalinsäure in kleinen krystallinischen Blättchen zurück; sie sublimirt beim Erhitzen in einer Röhre in sehr feinen langen Nadeln, und diese sublimirte Säure entwickelt beim Schmelzen mit Kali Ammoniak.

Untersuchung der flüchtigen Flüssigkeit, welche man bei der Destillation des Chlorwasserstoff-Chlornaphthales mit Salpetersäure erhält. Der grösste Theil dieser Flüssigkeit scheidet sich unmittelbar von der Salpetersäure durch seine grössere specifische Schwere ab, ein anderer Theil bleibt in Auflösung; man erhält ihn durch Destillation und Aufsammeln des zuerst übergehenden Produkts. Zur völligen Reinigung wird es mit Wasser gewaschen und nochmals mit Wasser destillirt.

Die Flüssigkeit ist vollkommen farblos, durchsichtig, von 1,685 spec. Gewicht bei 15°, riecht ausserordentlich reizend, dem Chlorcyan ähnlich; die Dämpfe greifen die Augen heftig an. Auf Pflanzenfarben zeigt sie keine Reaction. Wasser löst nur Spuren davon auf, die indessen hinreichen, ihm seinen Geruch völlig mitzutheilen. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Salpeter- und Salzsäure lösen nur sehr wenig davon auf.

Wässrige Kalilösung ist ohne Einwirkung darauf; in einer weingeistigen Kalilösung ist sie leicht löslich; der Geruch verschwindet alsdann langsam und nach einiger Zeit schlägt sich ein krystallinisches Kalisalz nieder, welches sich beim Erhitzen unter Verpuffung zersetzt.

Unterwirft man die Flüssigkeit, mit Wasser gemengt, der Destillation, so geht sie vollständig über, während der grösste Theil des Wassers in der Retorte bleibt; man kann sie auf diese Art im Wasserbade destilliren. Für sich allein kommt diese Flüssigkeit indessen erst über 100° ins Sieden.

C	7,08	7,04	6,99	1	76,43	6,97
Cl	40,87	40,79	„	2	442,65	40,39
N	16,39	16,30	16,19	2	177,04	16,15
O	35,66	35,87		4	400,00	36,49
	100,00	100,00			1096,12	100,00

Die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit lässt sich, wie es scheint, nicht anders wie als eine Verbindung von Untersalpetersäure mit Chlorkohlenstoff, $C\,Cl_2 + N_2\,O_4$, betrachten.

3) Constitution des Naphthalins. Das Naphthalin, $C_{20}\,H_{16}$, kann als eine Verbindung von zwei Kohlenwasserstoffen, $C_{16}\,H_8 + C_4\,H_8$, betrachtet werden; diese Hypothese erlangt einige Wahrscheinlichkeit, wenn man die Chlorverbindungen in Erwägung zieht. Das Chlor

kann, auch bei so weit als möglich getriebener Einwirkung, nur die Hälfte des Wasserstoffs im Naphthalin entziehen, indem es in Chlornaphthalos C_{16} $H_8 + C_4$ Cl_8 umgewandelt wird; es müssen also 8 At. Wasserstoff in einem anderen Zustand der Verbindung darin enthalten sein, als die anderen 8 Atome. Man erhält so, durch Einwirkung des Chlors, eine Reihe von Verbindungen, welche den aus der Einwirkung des Chlors auf das ölbildende Gas hervorgehenden sehr analog sind. Durch eine energische chemische Einwirkung können die beiden elementaren Kohlenwasserstoffe von einander geschieden werden; sie gehen aber, bei ihrer Abscheidung, immer wieder neue Verbindungen ein. Ein Beispiel dieser Abscheidung haben wir in der Bildung der Nitronaphthalinsäure, welche man als ein Oxyd, C_{16} H_6 N_2 O_4, eines Radikals, C_{16} H_6 N_2 O_4, betrachten kann, welches von dem Kohlenwasserstoff C_{16} H_8 sich nur darin unterscheidet, dass es an der Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff, 1 Aeq. Untersalpetersäure enthält. Dieselbe Abscheidung beobachten wir bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Chlorwasserstoff-Chlornaphthales, C_{16} $H_8 + C_4$ H_8 Cl_8. Auf der einen Seite bildet sich Naphthalinsäure, die ohne Zweifel eine Verbindung des Radikals C_{16} H_8 oder eines durch Substitution davon abgeleiteten Radikals ist, auf der anderen Seite entsteht die Verbindung von Untersalpetersäure mit Chlorkohlenstoff, C_4 $Cl_8 + N_8$ O_{16}, deren Bildung sich auf zwei verschiedene Weisen erklären lässt: 1) wenn man den Körper C_4 H_8 Cl_8 als eine blosse Verbindung von drei Elementen betrachtet, die im Moment ihrer Abscheidung 4 Aeq. Wasserstoff gegen 4 Aeq. Untersalpetersäure vertauscht; 2) indem man den Körper C_4 H_8 Cl_8 als eine binäre Verbindung C_4 H_4 $Cl_4 + H_4$ Cl_4 betrachtet. Durch die Einwirkung von Salpetersäure wird die Salzsäure zersetzt, indem sich Wasser, Untersalpetersäure und Chlor bildet. Das Chlor wirkt in der Siedhitze gleichzeitig mit der Salpetersäure auf den Körper C_4 H_4 Cl_4 ein, und es entsteht ein Chlorkohlenstoff C_4 Cl_8. Letzterer geht, indem er aus seiner Verbindung mit dem Kohlenwasserstoff, C_{16} H_8, heraustritt, mit der Untersalpetersäure, N_8 O_{16}, eine neue analoge Verbindung ein. Nach dieser Annahme müsste die Bildung des Chlornaphthalos, C_{16} $H_8 + C_4$ Cl_8, der Abscheidung der beiden Carbüre vorangehen. Ein Versuch zeigte, dass diese Materie durch Salpetersäure wirklich, obschon schwierig, zersetzt wird, und dass sich dabei dieselbe, schon oben beschriebene, flüchtige Flüssigkeit entwickelt. *(Ann. der Pharm. XXXVIII. p. 1—20.)*

Kleinere Mittheilungen.

Nasse's Thanatometer ist ein am Ende mit einem 40° graduirten Thermometer versehener Fischbeinstab. Die Thermometerkugel ist mit einer

dünnen durchbrochenen Blechkapsel umgeben. Das Instrument wird durch den Schlund in den Magen eingeführt, um die innere Körperwärme zu erforschen. Ein constantes Sinken der Temperatur bis zu 13°, selbst während des Lufteinblasens, ist sicheres Zeichen des Todes. (*Fror. n. Not. No.* 375.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu beziehen.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



5. Juni 1841. №. 23.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber die Schmelzwärme, von Despretz.

Die vollständige Lösung der Aufgabe über die Schmelzwärme erfordert viele Versuche. Unumgänglich muss man kennen: 1) den Schmelzpunkt, 2) die specifische Wärme beim starren Zustande für mehrere Temperaturen, 3) die specifische Wärme beim flüssigen Zustand, und 4) die beim Schmelzen verschwindende Wärme. Auch ist es nöthig, die Volumsänderung beim Flüssigwerden zu messen, um den Antheil der Ausdehnung an dem Phänomen beurtheilen zu können.

Rudberg hielt die Mengungsmethode nicht für zweckmässig bei dieser Untersuchung, sondern gab der Erkaltungsmethode den Vorzug.

Ein Hinderniss, welches auf den ersten Blick die Mengungsmethode verwerflich zu machen scheint, liegt in der Erzeugung einer gewissen Menge Wasserdampf beim Moment der Eintauchung des heissen Körpers in das kalte Wasser. Wäre dieser Uebelstand unvermeidlich, so würde diese Methode zur Bestimmung der beim Schmelzen verschwindenden Wärme unanwendbar sein; allein glücklicherweise ist es dem Verf. gelungen, diese Fehlerquelle vollständig zu heben.

Der Apparat, den er gegenwärtig anwendet und bei dem man die Bildung der kleinsten Dampfmenge vermeidet, besteht aus einer doppelten Büchse von sehr dünnem Messingblech. Der äussere Theil dieser Büchse, der als Deckel dient, stellt eine kreisrunde tiefe Fuge dar, welche man im Moment der Eintauchung mit Wasser füllt, so dass kein Wärmeverlust stattfindet,

da der heisse Körper auf allen Seiten von Wasser umhüllt ist, wenn auch die Eintauchung erst nach einer oder zwei Minuten vollendet ist. Dieser letztere Apparat scheint nichts zu wünschen übrig zu lassen. Nur muss man vermeiden, dass das kalte Wasser mit dem geschmolzenen Metall in Berührung komme, weil die plötzliche Erstarrung einer beträchtlichen Portion des Metalls eine Störung des Versuchs bewirkt, und oft einen Theil dieses Metalls zur Büchse, aber nicht zum Wasser herauswirft. Wenn Alles im Wasser bleibt, so kann der Versuch gut sein; allein der Versuch dauert länger, weil man das Metall sammeln und abermals schmelzen und wägen muss. Bei Anstellung des Versuchs stellt man diese doppelte Büchse auf einen Tisch neben dem Calorimeter. Ein Thermometer giebt die Temperatur der Büchse.

Die Masse des Körpers, mit der man arbeitet, richtet sich nach der Natur desselben; je grösser seine spec. Wärme und je höher sein Schmelzpunkt, desto kleiner muss seine Menge sein, weil die sehr empfindlichen Thermometer, die zu Bestimmung der Temperatur des Calorimeters angewandt werden, nur einen kleinen Umfang der Skale haben. So nimmt man beim Schwefel ein Kilogramm, beim Zinn zwei Kilogramme, beim Wismuth und Blei drei bis vier Kilogramme.

Der Calorimeter besteht aus einem cylindrischen Gefäss von sehr dünnem Kupfer. Er ruht auf einem Gestell von recht trocknem Holz, keilförmig zugeschnitten, damit es nur einige Berührungspunkte mit ihm habe. Bei dieser Vorrichtung ist die Erkaltung oder Erwärmung, vermöge der Wirkung umgebender Körper, dieselbe, wie wenn das Instrument blos in der Luft aufgehangen wäre. Dieser Calorimeter enthält ungefähr 6 Kilogramm Wasser. Man wägt das Wasser bei jedem Versuch auf einer Waage, die bei einer Belastung von 20 bis 24 Kilogramm noch weniger als ein Gramm angiebt.

Drei Thermometer geben die Temperatur zu Anfange und zu Ende des Versuchs. Ein einziges wäre unzureichend für eine so grosse Wassermenge. Die Schwäche der Temperaturerhöhung macht die Anwendung sehr empfindlicher Thermometer erforderlich. Bei den vom Verf. angewandten ist jeder Skalentheil 4 Millimeter lang und entspricht 0,05 Centigrad. Diese grosse Empfindlichkeit erlaubt die Hälfte und selbst ein Viertel eines Hundertels vom Grad abzulesen. Wohlverstanden handelt es sich hier um Temperatur-Intervall, und nicht um absolute Temperatur.

Man erhitzt das Metall in einer Blechbüchse. Zwei, auf dem Boden derselben, in gleichem Abstande von der Mitte, befestigte Röhren enthalten die Behälter von zwei Thermometern, welche die Temperatur anzeigen. Man berichtigt sie wegen Wirkung der Luft, und bezieht sie auf das Luftthermometer nach den Angaben von Dulong und Petit. Diese Büchse wird

nicht direct der Wärmequelle ausgesetzt; vielmehr ist sie eingeschlossen in eine zweite Büchse, die wiederum von einer dritten umgeben wird, und die letztere steht im Ofen. Diese doppelte Hülle verzögert zwar die Erhitzung im Ofen, hat aber den Vortheil, die Geschwindigkeit der Erkaltung, bei Abnehmen des Apparats vom Feuer, zu verringern, und so die Ablesung der Temperatur zu erleichtern. Ohne Hülfe einer Vorrichtung zum Verlangsamen der Erkaltungsgeschwindigkeit wäre sogar diese Ablesung unmöglich.

Will man bei einem Versuch den Körper auf eine bestimmte Temperatur bringen, so erhitzt man den aus drei Büchsen bestehenden Apparat, bis die Thermometer eine Temperatur angeben, die um eine gewisse Zahl von Graden unter der gewünschten liegt. Dann nimmt man den Apparat vom Feuer. Die Doppelhülle fährt noch fort, dem Körper Wärme zuzuführen. Wenn das Steigen langsam geworden, bringt man das Ganze an den Beobachtungsort, in eine gewisse Entfernung vom Calorimeter. Man wartet, bis die Temperatur ihren Gipfelpunkt erreicht hat, zeichnet nun den Gang der Erkaltung während einer ganzen oder halben Minute auf, um den Wärmeverlust der während der kurzen Zeit der Einführung der mit dem Körper gefüllten Büchse in die vorhin erwähnte Messingbüchse stattfindet, schätzen zu können. Letztere wird gleich darauf geschlossen und in das Wasser des Calorimeters getaucht. Das Gewicht und die Temperatur dieser Hülle sind bekannt, auch ist die Wärmecapacität des Messings neuerlich durch Regnault gegeben; man kann also den Einfluss dieses Theils des Apparats berechnen. Man bewegt die Flüssigkeit; nach einigen Minuten hebt und senkt man vorsichtig den Deckel der messingenen Büchse, um nur wenig Wasser auf einmal auf das noch heisse Metall zu bringen. Man trennt alle Theile unter dem Wasser, bewegt die Flüssigkeit mit einer Art messingenen Löffels von bekanntem Gewicht, und zeichnet die Temperatur von zwei zu zwei Minuten auf.

Man erreicht bald das Maximum, man überschreitet es, man zählt die Erkaltung mehrmals; man erhält sonach sowohl die Maximumtemperatur als den Wärmeverlust des Apparats während des Versuchs. Die 16 Centimeter langen Behälter der Thermometer enthalten eine ziemlich beträchtliche Menge Quecksilber; man zieht sie in Rechnung.

Man berechnet nun den Gesammteffect, erzeugt vom Körper und der ihn einschliessenden Büchse. Von diesem subtrahirt man den Effect, den die Büchse für sich bei derselben Temperatur hervorbringt.

Aus den vom Verfasser angestellten Versuchen folgt: 1) dass die Wärmecapacität im flüssigen Zustande grösser ist, als im starren; 2) dass die latenten Wärmen beinahe im umgekehrten Verhältniss der Atomgewichte stehen.

Diese Relation ist nur annähernd. In der That ist zu begreifen, dass sie schwerlich streng sein kann, weil schon das Gesetz des umgekehrten Verhältnisses der Atomgewichte und Wärmecapacitäten nur ein annäherndes ist. Wäre dieses Gesetz ein strenges, so würde es ein anderes Gesetz zur Folge haben, dass die Veränderung der Wärmecapacität mit der Temperatur bei allen Körpern gleich sei, was indess selbst nach den Versuchen von Dulong und Petit nicht der Fall ist. Das Gesetz über die Veränderung der Capacität wäre nicht mehr möglich, weil dieselben Physiker gefunden haben, dass die Ausdehnung der starren und flüssigen Körper bei jedem Körper einen besonderen Gang befolgt. Das Gesetz scheint nur für die Gase wahr sein zu können, die sämmtlich, nach Gay-Lussac, eine gleiche Ausdehnbarkeit besitzen. Wenn aber die Beobachtungen, die der Verf. über die Zusammendrückbarkeit der Gase bei steigendem Druck angestellt hat, gegründet sind, so würde das Gesetz des umgekehrten Verhältnisses der Atomgewichte und Wärmecapacitäten nur für Stickgas und Sauerstoffgas strenge richtig sein, da diese, nach Arago und Dulong, dem Mariotte-schen Gesetze noch bei bedeutendem Drucke folgen. Man könnte noch das Wasserstoffgas hinzufügen.

Hiernach sieht man, dass die aufgestellte Beziehung nur angenähert sein kann; denn wenn schon eine mit der Temperatur ungleiche Veränderung der Ausdehnung hinreicht, der Einfachheit des umgekehrten Verhältnisses zwischen Atomgewicht und Wärmecapacität zu widerstreben, so muss eine weit gründlichere Veränderung, wie die, welche den Aggregatzustand bedingt, das Gesetz noch stärker stören. In der That vergrössern Wasser und Wismuth ihr Volum beim Erstarren, während Blei, Zinn, Phosphor, Schwefel und Quecksilber es verringern. Wie dem auch sei, so ist doch erwiesen, dass für die Veränderung des Aggregatzustands, so gut wie für die der Temperatur, eine innige Beziehung zwischen dem Atomgewicht und der absorbirten Wärmemenge besteht. *(Pogg. Ann. LII. p.* 177 — 184.)

Ueber das Gefrieren des Wassers im Vacuum, von Dr. E. F. August.

Die Bestimmung der Spannkräfte des Wasserdunstes bei niedrigen Temperaturen beschäftigte den Verf. in den kälteren Tagen dieses Winters. Ein kleines, wohl ausgekochtes Heberbarometer war mit einem Messapparat verbunden, und in dem Vacuo über Quecksilber befand sich etwas Wasser, das bei Anfertigung des Apparats bis zum Zuschmelzen der Röhre kochend erhalten worden war, so dass sich voraussetzen liess, dass die absorbirte Luft aus demselben ziemlich vollständig entfernt war. Gegen den Zutritt neuer

Luft schützte der hermetische Verschluss der Röhre. Die Spannkraft der Wasserdünste wurde durch den Apparat so angegeben, dass eine Mitwirkung des Luftdrucks nicht vorauszusetzen war. Dieser Apparat wurde in einem Raum, der bis zu — 12° R. abkühlte, dauernd aufgestellt, um möglichst viele Ablesungen der Drucksäule des Quecksilbers im anderen Schenkel zu erhalten, über der sich ein vollkommenes Torricelli'sches Vacuum befand. Bei diesen Versuchen ergab sich die merkwürdige Erfahrung, dass das W. über dem Quecksilber bei merklicher Neigung des Instruments, wo es andere Theile der Röhre berührte, selbst bei Erschütterungen, nicht erstarrte, obwohl es Stunden lang und ganze Nächte hindurch in dieser Umgebung von so niederer Temperatur blieb.

Der Verf. liess darauf durch J. G. Greiner jun. ein kleines Glasröhrchen von 6 Zoll Länge und 3 Linien Weite mit destillirtem Wasser füllen, und nachdem mehr als die Hälfte desselben durch lebhaftes Sieden, wobei die Glasröhre äusserlich glühte, verdampft war, das Röhrchen plötzlich zuschmelzen. Dies Röhrchen, das also nur Wasser und Wasserdunst enthielt, hing er in freier Luft auf und beobachtete es von Zeit zu Zeit. So lange es ruhig hing, fror das Wasser nicht, obwohl die Temperatur der Luft durch ein daneben hängendes Thermometer nicht selten unter — 12° R. angezeigt war. Eine Drehung des Röhrchens, bei welchem die Flüssigkeit von einem Ende zum andern floss, brachte eben so wenig ein Gefrieren hervor, wohl aber eine heftige Erschütterung, bei welcher sich momentan der Druck der Theilchen gegen einander bedeutend verstärken musste. Die Erschütterung musste bei höheren Temperaturen lebhafter sein, bewirkte aber über — 2°,5 kein Erstarren mehr.

Als man in einer der kältesten Nächte noch bei — 13°,5 das Wasser im Röhrchen flüssig gesehen hatte, fand man am andern Morgen das Röhrchen zertrümmert und das Wasser gefroren. Es scheint daher bei — 15° der Kältegrad eingetreten zu sein, bei welchem auch das ruhig hängende Wasser ohne Erschütterung zum Erstarren kommt. Das Eis war fast ganz frei von allen Bläschen, die sich sonst in dem Eise zeigen, das in Röhren entsteht, und der inhärirenden (absorbirten Luft) zugeschrieben werden müssen.

Für die Meteorologie ist dieser Umstand von Bedeutung. Es könnte in höheren Regionen Regen sein, was tiefer unten Hagel wird, und die heftige Erschütterung der elektrischen Entladung einer Gewitterwolke könnte unter 0° erkaltete Regentropfen plötzlich in Eis verwandeln. Doch ist es noch gewagt, so wichtige Folgerungen zu ziehen, bevor das Phänomen nicht erschöpfend untersucht ist.

Was sich jetzt aber schon als Ergebniss von des Verf. bisheriger Erfahrung

mittheilen lässt, ist die daraus hervorgehende Leichtigkeit, den Versuch über das Freiwerden der Wärme beim Gefrieren anzustellen. GREINER hat eine Vorrichtung dazu ausgeführt, die ein nützlicher Bestandtheil eines physikalischen Apparates ist. Es ist nämlich in eine hermetisch verschlossene luftleere, aber zur Hälfte mit Wasser gefüllte Röhre eine Thermometerkugel so eingelassen, dass sie sich in dem Wasser befindet. Die Skale reicht von + 10° bis 20°, und ist äusserlich an der Thermometerröhre angebracht. Diese Vorrichtung hängt man in einen Raum, dessen Temperatur 0° und — 10° R. ist. Man kann gewiss sein, dass beim ruhigen Hängen kein Eis entsteht. Beim Erschüttern bildet sich dieses plötzlich, und das Thermometer steigt zugleich auf 0°. Der Versuch lässt sich mit Leichtigkeit in einer Stunde drei bis vier Mal wiederholen, da man durch die Wärme der Hand das Wasser schnell wieder aufthaut. Man hat auf diese Weise ein Mittel, die physikalischen Vorträge durch einen interessanten Versuch zu unterstützen, der sonst nur von Wenigen gesehen werden konnte. Temperaturen unter — 12° R. dürften aber dem Apparate nicht zu bieten sein, weil dann ein Gefrieren der ruhenden Flüssigkeit und ein Zerspringen der Röhre zu befürchten ist. *(POGG. Ann. LII. p.* 184—187.)

Ueber die Gährungsfähigkeit des Rohrzuckers, von H. ROSE.

In keinem Lehrbuche wird auf den grossen Unterschied aufmerksam gemacht, der zwischen der Gährungsfähigkeit des Rohrzuckers und des Traubenzuckers stattfindet. Es ist auffallend, dass man diesen Unterschied ganz übersehen hat, obgleich er doch so bedeutend ist, dass man dadurch bewogen werden könnte, den Rohrzucker zu den nicht gährungsfähigen Zuckerarten zu rechnen.

Nimmt man gleiche Gewichtstheile vom Traubenzucker und vom Rohrzucker, löst man sie in gleichen Mengen von destillirtem Wasser auf, und setzt zu beiden Auflösungen eine nur geringe, aber gleiche Menge von Ferment hinzu, so fängt die Auflösung des Traubenzuckers bei einer gewöhnlichen mittleren Temperatur im Sommer von 16° R. sehr bald an in Gährung überzugehen, während die des Rohrzuckers ganz unverändert bleibt. Während jene Gährung nach einigen Tagen vollständig vollendet sein kann, kann die Auflösung des Rohrzuckers selbst nach mehreren Monaten noch unverändert geblieben sein, wenn auch die Temperatur derselben bisweilen bis zu 20 und 30° R. erhöht wird.

Der Traubenzucker, der zu diesen Untersuchungen angewendet wurde, war vollkommen rein und von ganz weisser Farbe; der angewandte Rohr-

zucker war gute Raffinade. Es wurden bei diesen Versuchen zwei Loth von jeder Zuckerart in 10 Loth Wasser aufgelöst, und die Auflösungen mit ausgewaschener Bierhefe versetzt. Um gleiche Quantitäten von derselben anwenden zu können, war sie immer von derselben teigartigen Beschaffenheit. Zwei kleine Theelöffel derselben wogen 1,57 Gramm, und gaben im Wasserbade getrocknet eine hornartige Masse von 0,27 Gramm Gewicht.

Diese Menge von Ferment war vollkommen hinreichend, um jene Auflösung von Traubenzucker sehr bald in Gährung zu versetzen, während sie die des Rohrzuckers auch nach einem Monat noch ganz unverändert liess. Es musste die sechsfache Menge von derselben Hefe hinzugefügt werden, um eine langsame Gährung in dieser Auflösung hervorzubringen. Wollte man beide Auflösungen, die des Traubenzuckers und die des Rohrzuckers, in gleicher Zeit in eine Gährung von ungefähr gleichem Gange bringen, so musste zu letzterer Auflösung wenigstens sieben- oder achtmal mehr Ferment hinzugesetzt werden, als zu ersterer.

Roher, nicht raffinirter Rohrzucker (braune Moscovade) verhielt sich wie Raffinade; auch er gährte im aufgelösten Zustande bei einem geringen Zusatz von Bierhefe nicht, und ging erst bei einem stärkern in Gährung über.

Bei der Gährung des Rohrzuckers geht derselbe erst offenbar in Traubenzucker über, und die grössere Menge von Ferment, welche derselbe mehr als letzterer zur Gährung gebraucht, ist nöthig, um diese Umwandlung zu bewirken.

Die Gährungsfähigkeit des Rohrzuckers beruht also auf denselben Gründen, aus welchen Stärkmehl, viele Gummiarten und Milchzucker unter gewissen Umständen der Gährung unterworfen werden können. Sie verwandeln sich durch Einfluss von mehreren Stoffen erst in Traubenzucker, und dieser ist es, durch welchen die geistige Gährung veranlasst wird. Aber von allen Pflanzenstoffen, welche in Traubenzucker verwandelt werden können, ist unstreitig wohl der Rohrzucker der, bei dem diese Umwandlung am leichtesten und schnellsten geschieht. Deshalb wird die geistige Gährung durch ihn so leicht bedingt, dass man ihn zu den gährungsfähigen Zuckerarten gerechnet hat. Der Traubenzucker ist die einzige gährungsfähige Zuckerart, oder wohl die einzige Substanz überhaupt, welche durch Ferment in Kohlensäure und Alkohol zerfallen kann, und alle Stoffe, die in die geistige Gährung übergehen können, müssen vor dieser die Umwandlung in Traubenzucker erlitten haben.

Einige Chemiker haben schon vermuthet, dass bei der Gährung des Rohrzuckers derselbe erst in Traubenzucker verwandelt werde *; aber

* Liebig in dessen Bearbeitung von Geiger's Handbuch der Pharm. S. 812.

es sind darüber noch keine Versuche angestellt worden. Der Verf. setzte eine Auflösung von gut raffinirtem Rohrzucker durch eine hinreichende Menge von ausgewaschener Bierhefe in Gährung; nachdem schon eine bedeutende Menge von Kohlensäuregas sich entwickelt hatte, unterdrückte er die fernere Gährung durch Hinzufügung einer bedeutenden Menge von starkem Alkohol. Die filtrirte Auflösung gab nach Abdampfung einen schwach gelblich gefärbten Syrup, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Er roch auffallend ähnlich dem Honig. Mit einer Auflösung von Kalihydrat gekocht, schwärzte er sich sogleich stark. Er enthielt also Traubenzucker, denn ein Syrup von Rohrzucker wird durch Kochen mit Kalilauge bekanntlich nicht geschwärzt.

Liebig hat gefunden, dass in dem Safte vieler Vegetabilien, welche Rohrzucker enthalten, wie in dem Ahorn- und Birkensafte, Ammoniak enthalten sei.* In dem Runkelrübensaft war die Gegenwart desselben schon lange bekannt. Vielleicht hat das Ammoniak im kohlensauren Zustande die Säure im Safte gesättigt, deshalb wohl den Rohrzucker gegen die Einwirkung der Säure geschützt, und verhindert, dass derselbe sich in Traubenzucker verwandelt hat. Denn wir finden, dass in allen Obst- und Fruchtsäften, welche neben einem süssen auch einen sauren Geschmack besitzen, Traubenzucker und nicht Rohrzucker enthalten ist. Es ist leicht möglich und wahrscheinlich, dass der Zucker in denselben im Anfange als Gummi, oder vielleicht auch als Rohrzucker enthalten war, und dass diese Substanzen durch die allmählige Einwirkung der Pflanzensäure in Traubenzucker verwandelt wurden. Traubenzucker kann in organischen Flüssigkeiten ohne Gegenwart von Säure enthalten sein, wie z. B. dies im diabetischen Harne der Fall ist. Enthält aber eine organische Substanz eine Säure und ist sie süss, so kann der süsse Geschmack nur durch Traubenzucker herrühren.

Es scheinen besonders in den vegetabilischen Säften die nicht flüchtigen organischen Säuren die Erzeugung des Traubenzuckers zu befördern. Der Verf. schliesst dies daraus, dass er bei seinen Versuchen über die Gährungsfähigkeit des Rohrzuckers dieselbe durch keine Substanz leichter befördern konnte, als durch Weinstein, wie dies vielleicht schon bekannt ist. Derselbe brachte schon eine Gährung in einer Auflösung von Rohrzucker hervor, zu welchem nur so viel Hefe gesetzt worden war, dass dieselbe ohne Zusatz von Weinstein nicht in Gährung hätte übergehen können. 2 Loth Rohrzucker, in 10 Loth Wasser aufgelöst, mit 2 Theelöffeln Hefe von der oben angeführten Beschaffenheit versetzt, fingen an zu gähren, als 1 Quentchen

---

* Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie S. 72.

gepulverter gereinigter Weinstein hinzugesetzt wurde. Essigsäure und Schwefelsäure brachten diesen Erfolg nicht hervor. (*Pogg. Ann. LII. p.* 293 — 297.)

Bereitung künstlicher Mineralwässer mittels des oberschlesischen Salzbrunnens, von Dr. Kirschner zu Freiburg.

Bekanntlich hat Bischoff den Roisdorfer Säuerling und kürzlich noch Venghaus das Selterser Wasser als Basis für Bereitung künstlicher Mineralwässer vorgeschlagen (Centralbl. 1840. S. 718). Der Verf. hat schon vor einiger Zeit den oberschlesischen Salzbrunnen in Vorschlag gebracht und am Brunnen selbst eine Anstalt zu Bereitung künstlicher Mineralwässer errichtet.

Der obere Raum des sich über dem Mühlbrunnen befindenden Brunnenhäuschens ist durch eine Wand in zwei Abtheilungen getheilt, in deren grösserer sich die Pumpe des Mühlbrunnens, in der kleineren die Vorrichtungen zur Anfertigung der künstlichen Mineralwässer befinden. Letztere bestehen aus vier einfachen Gefässen von Gusseisen, gut emaillirt und verschliesslich, jedes 48 Pfund Flüssigkeit fassend, und einstweilen zur Aufnahme von künstlichen Wässern bestimmt, analog dem Püllnaer Bitterwasser, Maria-Kreuz-Brunnen und Kissinger Ragoczi. Ein grösseres cylindrisches Doppelgefäss steht auf einem besondern Gestelle; das äussere Gefäss (die Umkleidung) ist von Kupfer, das innere von Zinn zur Aufnahme von Carlsbader Wasser, von dem es 48 Pfund fassen kann. Beide Gefässe sind so mit einander verbunden, dass Behufs der Erwärmung durch Dämpfe ein abgeschlossener Raum zwischen ihnen bleibt. — Von jedem dieser fünf Gefässe führt eine in einen Hahn endende Röhre durch die Wand in die andere Abtheilung, wo die respectiven Wässer von einem Wärter nach Bedarf verabreicht werden.

Ausserdem sind die übrigen Utensilien, mensurirte Flaschen, Trichter u. s. w., in diesem Cabinette. Im Erdgeschosse ist ein kleiner Dampfapparat; die durch denselben entwickelten Dämpfe werden in den Zwischenraum des Doppelgefässes geleitet und können nach Belieben abgesperrt werden, um immer die bestimmte gleichmässige Temperatur zu erhalten.

Was nun die Zusammensetzung der Wässer selbst anbelangt, so findet, der Einfachheit wegen und weil sie sich bewährt hat, die des Carlsbader Wassers noch so statt, wie früher, nur mit dem Unterschiede, dass die Salzmischung für Flaschen, je 12 Pfund Salzbrunnen enthaltend, berechnet ist, aus welchen dann in das zinnerne Hauptgefäss nach Umständen nachgegossen werden kann. Die Sorge, das verdunstete Wasser durch destillirtes

zu ersetzen, theilt der Verf. nicht mit Vetter, da ja die am Deckel sich zu Wasser verdichtenden Dämpfe wieder in das Gefäss träufeln.

Die Zusammensetzung des Püllnaer Bitterwassers und des Maria-Kreuz-Brunnens geschieht nach denselben Grundsätzen; es werden daher, um das erste zu erhalten, zu je einem Pfunde Medicinalgewicht Salzbrunnen 91 Gran *Natr. sulphuric.*, 70 Gran *Magnesia sulphuric.*, 12½ Gran *Magnesia muriatica* und 3½ Gran *Kali sulphuric.* gesetzt; um letzteres zu bekommen: 26⅓ Gran *Natr. sulphuric.* und 9⅜ Gran *Natr. muriatic.*

Die Bereitung des Kissinger Ragoczi weicht insofern ab, als zu dem Salzbrunnen nicht nur die fehlenden Salze hinzugefügt werden, sondern auch so viel chemisch reine Salzsäure, als dazu gehört, um den überschüssigen Antheil von kohlensaurem Natrum in salzsaures Natrum zu verwandeln, was auch vollkommen gelingt, denn es reagirt das auf diese Weise bereitete W. weder sauer, noch alkalisch. Es werden demnach zu einem Pfunde Mühlbrunnen 42 Gran *Natr. muriat.*, 5 Gran *Magnesia muriatica* und 12 Gr. *Acidum muriaticum* von 1,12 spec. Gewicht zugesetzt.

Alle diese Wässer sind den natürlichen in Geschmack und in ihren nächsten Wirkungen so ähnlich, dass Kenner beide von einander nicht unterscheiden konnten, ja dieselben, frisch bereitet, was jeden Augenblick möglich ist, dem versendeten Originalbrunnen sogar vorzogen, ein Umstand, der hauptsächlich dadurch zu erklären ist, dass Salzbrunnen mehr freie Kohlensäure enthält, als jene, was im Allgemeinen unmöglich nachtheilig sein kann. Obgleich eine grosse Reichhaltigkeit von Kohlensäure sich mit concentrirten Salzauflösungen in den natürlichen Wässern nicht zu vertragen scheint, so könnte dennoch für den Fall, dass bei unserm Bitterwasser sich das Gegentheil für die Zukunft und zwar als nachtheilig herausstellen sollte, dem Uebel dadurch abgeholfen werden, dass das Wasser etwas früher bereitet würde, als es verbraucht wird, ein Verfahren, wodurch noch bewirkt werden dürfte, dass die geringe Menge Eisenoxydul sich niederschlüge.

Zur Herstellung des im vorigen Jahre verbrauchten Carlsbader Wassers waren nöthig:

4732 Pfund Salzbrunnen, beinahe
11 „ *Natr. sulphuric.*
4 „ 7 Unzen *Natr. muriaticum* und
2 „ 5 Drachm. *Natr. carbonicum.*

Desgleichen erforderte die Bereitung des verbrauchten Bitterwassers:

916 Pfund Salzbrunnen
14 „ 5 Unzen *Natr. sulphuric.*
11 „ 1 Unze *Magnesia sulphuric.*

2 Pfund *Magnesia muriat.*
6 Unzen 5 Drachmen *Kali sulphuric.*

Zum Maria-Kreuz-Brunnen wurden nur:

402 Pfund Salzbrunnen
2 „ *Natr. sulphuric.* und
7 Unzen *Natr. muriat.*

verwendet. (*Medic. Zeitung* 1841. *No.* 21.)

Untersuchung von Chylus und Lymphe eines Esels, von G. O. Rees.

Der Werth dieser Untersuchung liegt besonders darin, dass beide Flüssigkeiten von demselben Thiere unmittelbar nach dem Tode entnommen und analysirt wurden. Um 5 Uhr Morgens wurde ein junger Esel mit Bohnen und Hafer gefüttert, wovon er tüchtig frass, und um Mittag wurde er durch einen Schlag vor den Kopf getödtet. Chylus und Lymphe wurden alsogleich erlangt, ersterer aus den Milchgefässen, die von den Milchdrüsen zu dem *ductus thoracicus* gehen, und die letztere aus den Lymphgefässen der hintern Extremität.

Folgendes war die Wirkung der Reagentien auf die Flüssigkeiten:

1) Essigsäure machte den Chylus durchsichtiger.

2) Farbige Probepapiere zeigten einen neutralen Zustand.

3) Salpetersäure verursachte eine starke Coagulirung.

4) Die spec. Schwere der Flüssigkeit war 10,12 (hier war die Flüssigkeit aus dem *duct. thorac.* entnommen).

5) Kochen bewirkte eine feste Coagulirung.

6) Starke Essigsäure machte durch Kochen bewirkte geronnene Masse völlig durchsichtig, und wenn Wasser zugesetzt wurde, erfolgte eine partielle Auflösung.

Die Analyse der auf eben beschriebene Weise erlangten Quantitäten gab folgende Resultate:

	Chylus.	Lymphe.
Wasser	90,237	96,536
Eiweissstoff	3.516	1,200
Faserstoff	0,370	0,120
Thierischer Extractivstoff, in Wasser und Alkohol auflöslich	0,332	0,240
Thierischer Extractivstoff, nur in Wasser löslich	1,233	1,319
Fettsubstanz	3,601	eine Spur
Salze, alkalische Chloride, Sulphate und Carbonate mit Spuren von alkalischen Phosphaten, Eisenoxyd	0,711	0,585
	100,000	100,000

Die eiweissartige Substanz des Chylus, wie sie in dieser Analyse abgeschätzt ist, war von einer grauweissen Farbe, welche wahrscheinlich von der Beimischung einer eigenthümlichen, weiter unten beschriebenen Substanz herrührte. Der Eiweissstoff der Lymphe zeigte keine Eigenthümlichkeit; beide Arten gaben durch Einäscherung ein erdiges Phosphat; das von dem Chylus war mit einer beträchtlichen Proportion von Eisenoxyd gemischt.

Die Faserstoffsubstanz vom Chylus und von der Lymphe reagirte chemisch als Eiweissstoff.

In den mit Wasser oder mit Alkohol aus den Flüssigkeiten erhaltenen Extractivstoffen zeigte sich kein auffallender Unterschied.

Die fettigen Substanzen waren Elain und Stearin, und hinterliessen durch Einäscherung keine wahrnehmbare Quantität von Asche.

Das Ganze des in der Analyse erwähnten alkalischen Carbonats wurde aus dem mit Alkohol erhaltenen Extractivstoffe erlangt, eine beträchtliche Proportion von milchsaurem Natron andeutend. — Die Anwesenheit von Eisen in dem in Wasser löslichen Extractivstoffe ist interessant und macht es zum Gegenstande weiterer Erwägung, ob diese Verschiedenheit in dem Vorhandensein von Eisen in diesen Analysen nicht einigermassen mit der Abwesenheit der rothfärbenden Substanz des Blutes in Verbindung steht.

Wenn Chylus mit Aether agitirt wird, so trennt sich die Mischung bald in drei verschiedene Portionen; — die untere, eine klare, seröse Flüssigkeit, die obere eine Auflösung von fettiger Substanz, und die mittlere Portion eine Schicht von perlweisser, schleimiger Substanz, die in Aether unauflöslich ist und, dem Anscheine nach, ihre Abscheidung aus dem Chylus der durch den Aether bewirkten Entziehung der Fette verdankt, da sie von reinem Chylus durch blosses Ruhen der Flüssigkeit nicht sich abtrennt; wenigstens nicht eher, als bis Zersetzung eintritt, wo sie zu Boden fällt und durch Decantation des oberhalb schwimmenden Serum gesammelt werden kann.

Sie war unauflöslich in Alkohol, sowohl in warmem, als kaltem, unlöslich in Aether, mischbar mit Wasser und auflöslich in Kalilauge. Nachdem sie auf einem Platinblech getrocknet war, machte hinzugebrachtes Wasser sie breiig, und sie wurde immer noch mit dieser Flüssigkeit mischbar gefunden, von welcher sie sich aber durch Zusatz von essigsaurem Blei in Flocken trennte. Diese Eigenschaften, in Verbindung mit ihren physischen Characteren, zeigten alsobald, dass sie mit Schleim verwandt war, und nach einigen vergleichenden Experimenten scheint sie dem aus dem Speichel erhaltenen schleimartigen Stoffe zu gleichen. Es ist wahrscheinlich, dass die weisse milchige Farbe des Chylus zum grossen Theile von dem Ueberflusse

an dieser Substanz abhängt und nicht allein von dem Fette, wie Tiedemann und Gmelin angeben.

Wir beobachten, dass das Wasser des Chylus in Proportion übertroffen wird durch das der Lymphe, und der Abgang solider Substanz in letzterer hauptsächlich durch einen Mangel an Eiweiss, Faserstoff und fettiger Substanz erklärt wird, wo der Verlust in der letztern bei Weitem der grösste ist. Der mit Alkohol zu lösende Extractivstoff wird in der Nutrition des Körpers bedeutend in Anspruch genommen, dagegen der in Wasser lösliche Extractivstoff wenig oder gar keinen Antheil an diesen Processen zu nehmen scheint.

Die Salze sind in der Lymphe bedeutend geringer. Die grosse Quantität fettiger Substanz, deren Bildung nothwendig zu sein scheint, um den Ernährungsprocess zu unterhalten, muss nothwendig in Verwunderung setzen und zwingt uns zu dem Schlusse, dass auf irgend eine Weise eine Veränderung, durch eine Versetzung letzter Elemente, in dem bei Weitem grössern Theile derselben vorgehen muss, ehe sie als ernährende Substanz dienen kann; denn Fett ist nicht der aufs Reichlichste durch die Absonderungsgefässe abgesetzte Stoff und existirt in der That in dem Blute nur in kleinen Quantitäten, wenn man sie mit dem Faserstoff und Eiweissstoff der Flüssigkeit vergleicht.

Die Veränderung eines fettigen Körpers in einen Körper, welcher dem Eiweisse gleicht, kann nur bewirkt werden durch das Hinzutreten von Sauerstoff und Stickstoff; und wenn eine solche Umwandlung wirklich eintritt, welches mehr als wahrscheinlich ist, so wird es ein Gegenstand von grossem Interesse, zu untersuchen, wie weit die Respiration bei dieser Operation betheiligt ist. Es ist ausserordentlich unwahrscheinlich, dass die chemische Analyse jemals einen Unterschied zwischen dem Blute der rechten Herzkammern, welches nur sehr allmählig den Chylus erhält und dem der Venen, bevor die Beimischung des Inhalts des *ductus thoracicus* erfolgt ist, sollte nachweisen können — unsere Hülfsmittel zur Analyse sind dazu nicht delicat genug — ungeachtet es unmöglich scheint, dass nicht wirklich einiger wesentlicher Unterschied existiren sollte. Es entsteht nun die Frage, beobachten wir während der Respiration irgend eine Thätigkeit, welche dazu dienen könnte, das Blut, welches von dem rechten Ventrikel nach den Lungen gesendet wird, von einem hydrocarbonösen Ingredienz zu befreien? Nach dem, was wir bis jetzt wissen, ist es fast gewiss, dass eine beträchtlich grössere Quantität Sauerstoff von dem Blute absorbirt wird, als in der Form von Kohlensäure wieder erscheint. Die Kraft dieser absorbirenden Quantität des Blutes ist gut bewiesen durch ein von Sir Humphrey Davy gemachtes Experiment. Nun wird aber Alles, was zur Transformation der fettigen Bestandtheile des Blutes nöthig sein würde, keineswegs durch die Darreichung von Sauerstoff

geliefert; denn Stickstoff muss auch noch geliefert werden, um diejenigen thierischen Stoffe zu bilden, aus welchen die grosse Masse des Organismus zusammengesetzt ist. Wenn wir die von verschiedenen Experimentatoren erhaltenen Resultate in Bezug auf die Absorption des Stickstoffs untersuchen, so finden wir Einige, welche erklären, dass durch den Process der Respiration keiner absorbirt oder ausgehaucht werde; Andere, welche behaupten, dass er ausgehaucht werde, und eine dritte Classe von Experimentatoren (worunter Sir H. DAVY), welche zu dem Schlusse gekommen sind, dass Stickstoff bis zu dem Betrage von einem Siebenzehntheile des aus der Atmosphäre verschwindenden Volums von Oxygen, absorbirt werde.

Wenn nachgewiesen werden könnte, dass Stickstoff absorbirt würde, während der Zeit, wo man den Eintritt des Chylus ins Blut annehmen kann, so würde es ein starker Beweis sein, dass es, in Verbindung mit dem Oxygen, dazu diene, die hydrocarbonösen Substanzen, von denen das Blut, wie es nothwendig scheint, gereinigt werden muss, zu zersetzen und sich mit ihnen zu verbinden. *(FROR. n. Notiz. No.* 380.)

Kleinere Mittheilungen.

LEVEILLE's blutstillendes Verfahren für Blutegelstiche besteht darin, dass er zunächst die Stichgegend kreisförmig comprimirt (mittels des Griffs einer Scheere oder eines Schlüssels), das ausgedrückte Blut abwischt und dann mit einem zugespitzten Höllensteinstifte in den Stich eingeht. Ein dazu geeigneter Stift wird leicht hergestellt, indem man sich ein Silberstäbchen mit ovalem Knöpfchen machen lässt, das Knöpfchen befeuchtet, in gepulvertem salpetersauren Silber wälzt und dann diesen Ueberzug über der Lampenflamme schmelzen lässt; man neigt ihn dann, dass sich das Geschmolzene nach der Spitze begiebt, und lässt erkalten. Man könnte sich diesen Höllenstein sogar jedesmal durch Eintauchen des Knöpfchens in reine Salpetersäure, Eintrocknenlassen und Erwärmen selbst bereiten. *(Revue médicale* 1841. *Mars. p.* 358 — 362.)

Pasta Liquiritiae, von H. VOGT. Das geeignetste Verhältniss zu derselben (so wie zu *Pasta Jujubae etc.*) besteht in gleichen Theilen von Zucker und arabischem Gummi. Um sie recht schön zu erhalten, löst man beide Theile für sich in Wasser auf, und fügt zu den durch Kochen geklärten Lösungen das geeignete Verhältniss eines selbst bereiteten Süssholzwurzel-Extracts. Die blechenen Formen werden am besten mit Cacaobutter ausgestrichen. In Frankreich streicht man sie häufig mit Quecksilber aus, was aber nicht anzurathen sein dürfte. — Das Herausnehmen aus den Formen erleichtert man sich durch vorheriges schwaches Erwärmen derselben. *(Jahrb. für prakt. Pharm.* 1841. *p.* 216.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu beziehen.

Prospectus.

Für Pharmaceuten, Aerzte, Chemiker und Freunde der reinen und angewandten Naturwissenschaften.

Bei *A. H. Gottschick* in Neustadt a. d. H. ist in Commission erschienen:

Jahrbuch
für practische
PHARMACIE
und
verwandte Fächer.
Herausgegeben von der
pharmaceutischen Gesellschaft der Pfalz,
unter Redaction von
Dr. J. E. Herberger & Dr. F. L. Winckler.

IV. Jahrgang. I. Lieferung.

Dieses, auch im Auslande bereits weit verbreitete, gemeinnützige Journal erscheint seit Beginn dieses Jahres bei mir. Dasselbe wird durch ausgezeichnete typographische Ausstattung und durch gesteigerte Reichhaltigkeit und Mannigfaltigkeit des Inhalts den Kreis seiner Leser zu erweitern bemüht sein. Eine Reihe tüchtiger Mitarbeiter haben sich der Redaction angeschlossen, und werden dieselbe darin zu unterstützen suchen, dass das Jahrbuch in fortlaufenden Original-Mittheilungen begründete Resultate wissenschaftlich-practischer Forschungen spende, und durch regelmässige Generalberichte alle wichtigeren in den Kreis der Pharmacie und der angrenzenden Fächer gehörigen Erfindungen und Entdeckungen zur Kunde der Leser bringe. Statt der bisher erschienenen vier Quartal-Lieferungen erscheint das Jahrbuch in Zukunft regelmässig in acht Heften von je 6 zu 6 Wochen, in elegantem Umschlage, bei unverändertem Preise zu 5 fl. 24 kr. oder 3 Thlr. sächs. pr. Jahr.

Die Redaction ist im Falle, ihre Verhältnisse zu den geehrten HH. Mitarbeitern auf Billigkeit zu basiren, und sie ladet in dieser Beziehung alle gelehrten und practischen Forscher zu recht häufiger Mitwirkung ein, sich dessfallsige Beiträge unter der Adresse „Dr. *Herberger* in Kaiserslautern“ oder „Dr. *Winckler* in Zwingenberg an der Bergstrasse“ (pr. Post, oder

durch meine Vermittelung als der *J. J. Tascher*'schen Buchhandlung in Kaiserslautern) erbittend. Dasselbe gilt bezüglich literarischer Zusendungen behufs kritischer Anzeigen.

Die Schluss-Lieferungen des noch nicht beendigten III. Jahrgangs erscheinen noch in der bisherigen Verlagshandlung (Kaiserslautern bei J. J. Tascher), und werden daher auch durch diese an die resp. Abonnenten versendet werden.

Neustadt a. H., April 1841.

A. H. Gottschick.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



12. Juni 1841. №. 24.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber die Zersetzung der xanthogensauren (xanthinsauren) Salze in der Hitze, von Couërbe.

Die Bildung der xanthinsauren (der Verf. sagt stets so) Salze bei Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Schwefelkohlenstoff hat der Verfasser bekanntlich in einer frühern Abhandlung (Centralbl. 1836. p. 543 ff.) sehr gut abgehandelt und gezeigt, dass dabei xanthins. Kali, Kaliumpolysulphuret, unterschwefligs. Kali, Wasser und Kohlenstoff als Produkte auftreten. Der Kohlenstoff wird in dem Kaliumpolysulphuret in Auflösung gehalten, er setzt sich aber beim Concentriren der Mutterlauge und beim Trocknen des Salzes ab. Zuweilen reisst er Spuren von Schwefel mit sich fort, was man beim Waschen des schwarzen kohligen Absatzes und dem darauf folgenden Verbrennen desselben in der freien Luft bemerkt, denn alsdann giebt er eine schwache schweflige Flamme, die sich leicht zu erkennen giebt. Man kann auch die Anwesenheit von Schwefel dadurch beweisen, dass man den erwähnten Rückstand mit Braunstein in einer ausgezogenen Röhre behandelt, deren Spitze man in einige Tropfen schwefelsaures Chromoxyd taucht. Bei einer geringen Wärme des Löthrohres erzeugt sich schweflige Säure, welche in das schwefelsaure Chromoxyd übergeht und ihm sogleich eine grüne Farbe giebt. Dieses Mittel ist sehr gut, um Spuren mit fortgerissenen Schwefels in den Körpern zu erkennen. Man darf nicht glauben, dass dieser Absatz eine bestimmte Verbindung von Schwefel und Kohlenstoff ist. Die angestellten Analysen gaben zu abweichende Resultate, als dass man an Verbindungen

dieser Art denken könnte. Man kann sich auch überzeugen, dass der Schwefel diesem Absatze blos beigemengt ist, wenn man den Absatz mit siedendem Terpentinöl behandelt, welcher den Schwefel auflöst, ohne den Kohlenstoff zu verändern.

Seine damaligen Ansichten von der Zusammensetzung der xanthinsauren Metallsalze hat Couërbe seitdem als unrichtig erkannt und in einem Wasserverluste die Ursache seines Irrthums gefunden. Das xanthinsaure Blei ist allerdings, wie Zeise und Liebig zeigten, ganz wie das Kalisalz zusammengesetzt. Diesmal ist der Gegenstand des Verf. die Einwirkung der Hitze auf die xanthinsauren Salze und die dabei entstehenden Produkte, unter denen besonders das Xanthil, ein neues Oxyd des Aethyls = $C_4 H_{10} O_3$, das Xanthurin = $C_8 H_{16} O_4 S$, welches mit Kali in Schwefel, essigs. Kali und Alkohol zerfällt, und das Xanthingas = $CO + HS$ auszuzeichnen sind, gerichtet. In einer spätern Abhandlung wird der Verf. die Einwirkung mehrerer Agentien auf Xanthil, so wie das eigenthümliche Verhalten des xanthinsauren Kupferoxyds, worauf er schon in der ersten Abhandlung (a. a. O.) aufmerksam machte, betrachten.

Wirkung der Hitze auf das xanthinsaure Kali. Setzt man das xanthinsaure Kali in einem Destillirgefäss der Wirkung der Hitze aus, so zersetzt es sich, indem es eine Menge von verschiedenen Verbindungen erzeugt, unter denen das Xanthinöl von Zeise sich befindet. Die Zersetzung des Salzes zeigt sich bei 200°. Die Versuche wurden in einem Oelbade geleitet, und die Produkte der Destillation in einem gläsernen Schlangenrohre verdichtet. Die Gase wurden in graduirten und mit Quecksilber angefüllten Eprouvetten aufgefangen. Man erhält daher drei Arten von Substanzen, nämlich: Flüssigkeiten, sehr stinkende Gase und einen festen Rückstand.

Die flüssigen Produkte (das Xanthinöl von Zeise) bestehen aus viel Mercaptan, Schwefelkohlenstoff (nur Spuren oder keinen), Xanthil, zuweilen aus ein wenig von einem andern dichtern und schwefelhaltigern Oele (Xanthurin).

Der in der Retorte zurückbleibende Rückstand besteht aus Kaliumpolysulphuret, schwefligsaurem Kali und 7,5 p. c. Kohle. Er besitzt eine rothe Farbe, zieht die Feuchtigkeit der Luft stark an, fällt das basisch essigsaure Bleioxyd roth und löst sich völlig in Wasser auf.

Die Gase von sehr üblem Geruche enthalten Kohlensäure, freies Kohlenoxyd, Spuren von Schwefelwasserstoff, Dämpfe von Xanthin und von einer neuen gasartigen Verbindung, welche aus Kohlenoxyd und einem neuen schwefelwasserstoffigen Produkte besteht, welches dem oxydirten Wasser von Thénard entspricht.

Bei drei Versuchen erhielt man im Mittel auf 100 Gr. des xanthinsauren Kali's:

Rückstand	54,95
Flüssigkeit	29,20
Gas und Dämpfe	15,05

Das Gas dieser Menge Salz macht bei der Temperatur des Herbstes ungefähr $4\frac{1}{4}$ Litre aus. Diese Gase werden weiter unten bei dem xanthinsauren Bleioxyde untersucht werden, weil die Destillation dieses xanthinsauren Salzes die neue gasartige Verbindung fast ohne Beimengung anderer Gase giebt.

Der rothe Rückstand von Kaliumpolysulphuret gab bei der Analyse Kohle, schwefligsaures Kali, welches durch Alkohol und Aether abgeschieden wird, und viel Kaliumpolysulphuret.

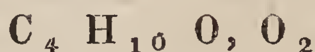
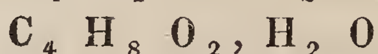
Das flüssige Produkt enthält, wie weiter oben angegeben wurde, Mercaptan, Schwefelkohlenstoff und ein eigenthümliches geschwefeltes Oel, indem das Ganze so das Xanthinöl von Zeise ausmacht. Aus dieser Zusammensetzung geht hervor, dass bei der Destillation dieses Gemenges bei 100° dasselbe vom Schwefelkohlenstoff und fast vom ganzen Mercaptan befreit wird. Die Abscheidung müsste selbst vollkommen sein. Dessen ungeachtet ist diese erste Reinigung nicht hinreichend. Man muss, um das Mercaptan abzuscheiden, das zurückbleibende Produkt nach der Destillation bei 100° durch Quecksilberoxyd abscheiden, welches sogleich das Mercaptan absorbirt und eine leicht krystallisirbare Verbindung bildet. Es bildet sich gleichfalls ein wenig Schwefelquecksilber durch den freien Schwefel, welcher in dem Produkte aufgelöst ist. Man filtrirt und destillirt zum zweiten Male in einem Oelbade. Das neue Produkt der Destillation ist nun schon fast ganz rein und kann nur noch Xanthurin, ein wenig Schwefel und zuweilen, aber selten, Spuren von Schwefelkohlenstoff enthalten. Diese Körper werden vom Xanthil durch in Alkohol aufgelöstes Kali abgeschieden. Wirklich erzeugen sich, wenn man gleiche Theile dieses letztern Oeles und des Xanthinöles mengt und das Gemenge 24 Stunden an einem kühlen Orte der Ruhe überlässt, bei der Annahme, dass das Oel noch Schwefelkohlenstoff enthält, zwei Salze und ein wenig Kaliumpolysulphuret. Der Schwefelkohlenstoff giebt xanthinsaures Kali und Xanthurin. Diese beiden Salze sind sehr löslich in Wasser, so dass dieselben, wenn man die Masse in einer Flasche mit engem Hals mit viel Wasser verdünnt, aufgelöst werden, und das Xanthil, welches unter dem Einflusse dieser Agentien keine Veränderung erleidet und unlöslich ist, auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt, wovon es durch eine Pipette entfernt wird. Es ist gelb und enthält ein wenig Wasser. Daher ist es nöthig, dasselbe über Chlorcalcium zu destilliren, um es rein zu erhalten.

Das auf diese Weise gereinigte Xanthil ist farblos, von einem sehr durchdringenden widrigen Geruche, der es aber fast nicht so sehr wie der des Mercaptan ist. Es ist in Wasser unlöslich, löslich in Aether und Alkohol. Bei 130° C. kommt es ins Sieden. Seine Dichtigkeit in Vergleich mit der des Wassers ist 0,894. Die Dichtigkeit seines Dampfes, aus Versuchen abgeleitet, ist 3,564. Die Rechnung nach der Formel $C_4\ H_{10}\ O_3$ giebt bei Annahme von 2 Vol. in 1 Atom: $\frac{7,370}{2} = 3,685$.

Die Elementaranalyse des Xanthils bot anfangs viele Schwierigkeiten dar, weil man nicht die Vorsicht gebrauchte, dasselbe durch Aetzkali zu reinigen, und es immer veränderliche Mengen von Schwefel und Xanthurin zurückhielt. Als man aber Mittel, es zu reinigen, aufgefunden hatte, stimmten die Resultate der Analyse besser mit einander überein.

C	45,68	45,77	45,40	4	45,765
H	9,55	9,61	9,62	10	9,340
O				3	44,895
S	0,28				
					100,000

Es fragt sich, in welcher Ordnung sich die Atome des Xanthils gruppiren? Wirklich kann das Xanthil durch die drei folgenden Formeln dargestellt werden:


$$C_4\ H_{10}\ O,\ O_2$$

$$C_4\ H_8\ O_2,\ H_2\ O$$

$$C_4\ H_6\ O_3,\ H_4$$

Der Verf. hält die erste Formel für allein zulässig. Es ist hiernach viel Grund vorhanden, die Existenz eines dritten intermediären Körpers, welcher $= C_4\ H_{10}\ O_2$ ist, anzunehmen.

„Malaguti hat bei seinen Versuchen mit den Aetherarten eine umfassende Hypothese aufgestellt, durch die er alle Aetherarten in die Classe der Aldehydverbindungen bringt. Ich glaube aber nicht, dass die von diesem Chemiker daraus abgeleiteten Folgerungen sich allgemein anwenden lassen, und es scheint mir erwiesen, dass zwei Classen von Radicalen existiren: das Radical des Aldehyds und das des Aethyls. Es wird die Chemiker vielleicht überraschen, dass meiner Ansicht nach Alkohol und Aether nicht zu demselben Radical gehören sollen. Der Alkohol verliert nicht allein bei seiner Umwandlung in Aether ein Atom Wasser, sondern die Anordnung seiner Atome ändert sich auch ganz. Daher haben wir als Aldehydgruppe den Alkohol, das Aldehyd, das Mercaptan u. s. w., und als Aethylgruppe den Aether, das Xanthil, das Alkarsin u. s. w. Malaguti ist bei Aufstellung seiner Theorie von der Wirkung des Chlors auf den Aether ausgegangen.

Aber daraus, dass das Chlor durch Abscheidung von 4 Atomen Wasserstoff reagirt, kann man wohl nicht schliessen, dass der Aether sich durch $C_4 H_6 O + H_4$ darstellen lässt. Die Sache würde ganz einleuchtend sein, wenn das Chlor seine Wirkung auf die 4 Atome Wasserstoff beschränkte und wenn andere Körper dieselbe Menge von Wasserstoff abscheiden könnten. Nun ist dies aber nicht der Fall. Wenn man z. B. durch ein anderes Agens nur zwei Atome Wasserstoff abscheiden könnte, so hätte man Grund, den Aether als $C_4 H_8 O, H_2$ zu betrachten, und wenn man durch ein in günstige Umstände versetztes Alkali eine der Formel $C_4 H_8 O, M$ ähnliche und aus dieser Reaction entstehende Verbindung erhielte, so fragt sich, ob es nicht rationell ist, den Aether als eine Wasserstoffsäure zu betrachten, deren Radical $C_4 H_8 O$, und die fähig wäre, sich mit den Metallen zu verbinden."

Wie es sich auch mit diesen verschiedenen Ansichten verhalten mag, so ist es jetzt leicht, die Wirkung der Wärme auf das xanthinsaure Kali durch eine Formel darzustellen.

Aus 6 Atomen xanthinsauren Kali's $= C_{36} H_{60} O_{12} S_{24} K_6$ bilden sich durch die Wirkung einer Wärme von 200° C.:

3	At. Mercaptan	=	$3 (C_4 H_{12} S_2)$	= 2348,856
2	- Xanthil	=	$2 (C_4 H_{10} O_3)$	= 1336,304
2	- Xanthingas	=	$C_2 O_2 H_2 S_2$	= 767,676
1	- Schwefelwasserstoffsäure	=	$H_2 S$	= 213,640
2	- Kohlensäure	=	$C_2 O_4$	= 552,876
12	- Kohle	=	C_{12}	= 917,256
6	- Kaliumpolysulphuret	=	$6 (K S_{2\frac{1}{2}})$	= 5956,920

Bei der Berechnung dieser Resultate in 100 Theilen erhält man:

Mercaptan	19,409	= 30,468 Flüssigkeit
Xanthil	11,059	
Xanthingas	6,356	= 12,693 Gas
Kohlensäure	4,571	
Schwefelwasserstoffsäure	1,766	
Kohlenstoff	7,583	= 56,839 Rückstand
Kaliumpolysulphuret	49,256	

Zersetzung des xanthinsauren Bleioxyds. Das xanthinsaure Bleioxyd wird durch Zersetzung des xanthinsauren Kali's durch essigsaures Bleioxyd* bereitet. Der Niederschlag, mit destillirtem Wasser gewaschen und in der Hitze oder an der Sonne getrocknet, ist amorphes xanthinsaures Bleioxyd. Dieses durch blosses Fällen erhaltene Salz ist sehr veränderlich

* Nicht zu conc. Lösungen, sonst bildet sich Xanthurin.

und wird mit der Zeit, selbst in einer hermetisch verschlossenen Flasche, schwarz. Es zeigt zuweilen Verschiedenheiten in seiner Zusammensetzung.

Das xanthinsaure Bleioxyd wird dadurch gereinigt, dass man es in Alkohol krystallisiren lässt. Zu diesem Zwecke löst man es darin bei einer Temperatur von 45 — 50° C. auf. Das xanthinsaure Bleioxyd löst sich bei dieser Temperatur auf und krystallisirt beim Erkalten in langen seidenglänzenden Nadeln von einer etwas gelblichen Farbe und einem asbestartigen Aussehen. Bringt man das Ganze auf ein Filter, so erhält man die Krystalle in höchster Reinheit. Es ist von Wichtigkeit, den Alkohol nicht ins Sieden kommen zu lassen, weil sich dann ein Theil des Salzes zersetzt. Es bildet sich unlösliches Schwefelblei, welches beim Erkalten auf die Krystalle niederfällt und sie verunreinigt. Es ist eine grosse Menge von Alkohol zur Auflösung des xanthinsauren Bleioxyds bei der angegebenen Temperatur erforderlich. In der Kälte lösen sich nicht einmal Spuren davon auf. Mit dem auf diese Weise bereiteten xanthinsauren Bleioxyd wurden Versuche angestellt, um seine Zusammensetzung mit Bestimmtheit kennen zu lernen. Die angestellten Analysen stimmen alle mit den von Zeise gefundenen Resultaten überein. Wie die Zusammensetzung der xanthinsauren Alkalien, ist auch die des xanthinsauren Bleioxyds, wonach man in 100 Th. hat:

C	16,262
H	2,210
Pb O	49,447
S	28,531
O	3,550

Die Zersetzung des xanthinsauren Bleioxyds durch Hitze wird in einer Retorte oder einem Kolben vorgenommen, deren Bauch in ein Oelbad ganz eingetaucht wird. Die Destillation beginnt bei 130° C., und es bilden sich, wie bei dem xanthinsauren Kali, Flüssigkeiten und viel Gas. Wenn man dem Apparate eine solche Einrichtung giebt, dass man alle Produkte sammeln kann, so erhält man als Mittel aus vier Versuchen von 100 Th.:

Rückstand	57,34
Flüssigkeiten	33,94
Gas	8,72

Die Verschiedenheiten, welche man bei den Versuchen bemerkt, rühren von der grössern oder geringern Trockenheit des Salzes her. Nimmt man an, dass der Rückstand nur reines Schwefelblei ist = Pb S, so giebt die Theorie die Zahl 54. Wenn man aber bedenkt, dass man es mit durch blosses Fällen erhaltenem xanthinsauren Bleioxyd zu thun hat und dass es fast unmöglich ist, es in diesem Zustande so zu erhalten, dass es der angegebenen theoretischen Zusammensetzung entspricht, dass ferner der von

seiner Zersetzung herrührende Rückstand von Schwefelblei beständig einen starken Geruch hat und dass er alsdann Spuren von organischen Substanzen enthalten muss, so ist die durch die Versuche angezeigte Zersetzung des xanthinsauren Bleioxyds durch Hitze innerhalb der Grenzen der Wahrheit. Das in der Retorte zurückbleibende Sulfür hält überdies immer etwas mehr Schwefel zurück, als zur Bildung des Einfachschwefelmetalles erforderlich ist. Es hält auch Spuren von Kohle zurück, denn 20 Gr. dieses Sulfürs, mit Borax und Eisenfeilspänen geschmolzen, gaben einen Bleikönig, welcher 15 Gr. und 2 Decigr. wog. Ein anderer Versuch mit Salpetersäure gab auf 1 Gr. zurückbleibendes Sulfür eine 0,765 dieses Metalles entsprechende Menge von schwefelsaurem Bleioxyd.

Die Flüssigkeiten, welche man bei der Destillation des xanthinsauren Bleioxyds erhält, bestehen aus Schwefelkohlenstoff, ein wenig Mercaptan, Alkohol, Xanthurin und zuweilen aus Spuren von Xanthil. Man kann daher vier Zeitpunkte der Destillation annehmen, welche dazu dienen, sie von einander abzuscheiden und die Produkte mehr oder weniger zu reinigen.

1) Destillation bei 60°
2) — „ 120°
3) — „ 140°
4) — „ 200°

Die Flüssigkeiten der drei ersten Destillationen sind farblos und von einer von der des Wassers nicht sehr verschiedenen Dichtigkeit. Die von der vierten Destillation ist etwas gelblich und schwerer als Wasser. Sie unterscheidet sich von der der dritten Destillation nur durch eine darin aufgelöste geringe Menge von Schwefel. Die bei der Temperatur von 60° erhaltene Flüssigkeit besitzt einen widrigen Geruch, und ihr spec. Gew. ist 1,1971. Beim Verbrennen bildet sie Wasser, schweflige Säure und Kohlensäure. Ihre Analyse leitete auf folgende Zahlen:

C	18,860
H	1,254
S	79,884

Die Formel für diese Flüssigkeit ist $C_{15}\ H_{12}\ S_{24}$, welche deutlich ein Gemenge anzeigt von 1 Atom Mercaptan und 11 Atomen Schwefelkohlenstoff.

Daher bestehen die ersten bei der Zersetzung des xanthinsauren Bleioxyds übergehenden Portionen von Flüssigkeit aus reinem Schwefelkohlenstoff und reinem Mercaptan in nicht constanten Mengen. Man überzeugt sich auch leicht, dass die bei 60° überdestillirende Portion Mercaptan enthält, wenn man sie über Quecksilberoxyd erhitzt. Die Flüssigkeit wird etwas schwarz, und es bildet sich sogleich Quecksilbermercaptid, welches fast sogleich kry-

stallisirt. Die Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff kann man durch weingeistige Kaliauflösung beweisen, welche sogleich eine Krystallisation von mit Mercaptan verunreinigtem xanthinsauren Kali erzeugt.

Die bei 100 und 120° flüchtigen Flüssigkeiten bestehen noch aus ein wenig Mercaptan, zuweilen aus Spuren von Schwefelkohlenstoff, Alkohol und ein wenig bei 140° überdestillirender Flüssigkeit; denn es ist unmöglich, diese verschiedenen Körper durch blosse Destillationen zu entfernen. Der Alkohol macht den grössten Theil davon aus. Man beweist das Dasein dieser Produkte: 1) des Mercaptan durch Quecksilberoxyd; 2) des Schwefelkohlenstoffes und des Alkohols durch Aetzkali; 3) durch Verdünnen der Flüssigkeit mit Alkohol und durch nachherige Behandlung derselben mit sehr wenig in Alkohol aufgelöstem Kali; indem man die Reaction einige Stunden fortgehen lässt und das Ganze mit Wasser behandelt, löst sich das Salz von Zeise vollständig auf und die Flüssigkeit von 140° schwimmt nach einigen Stunden Ruhe oben auf. Zuweilen findet man Spuren von Xanthil. Es ist bei diesem letztern Versuche unerlässlich, die weingeistigen Flüssigkeiten zu verdünnen, denn wenn man sie concentrirt anwendet, so wird die Flüssigkeit von 140° auch fest und giebt ein in Wasser lösliches Salz, so dass sie ganz verschwindet. Auf jeden Fall ist dieses Salz von dem von Zeise verschieden, so dass man bei einer aufmerksamen Untersuchung sie leicht von einander unterscheiden kann.

Da die Flüssigkeiten von 60 und 120° bekannt sind, so bleibt noch die durch die Destillation bei 140° entstehende zu untersuchen übrig. Ihre Natur, ihre Zusammensetzung und die Art, wie sie sich gegen Kali verhält, machen sie der Aufmerksamkeit werth. Der Verfasser nennt sie Xanthurin.

Um dieses Produkt in reinem Zustande zu erhalten, muss man nach Abscheiden der erwähnten Flüssigkeiten durch Destillation sie mehrere Male bei 145° destilliren und sie nur bei dieser Temperatur sammeln, denn bei einer niedrigern Temperatur könnte sie flüchtigere Flüssigkeiten, besonders aber ein wenig Xanthil zurückhalten, welches sich oft bei der Destillation der Xanthüre bildet und das man nur durch Destillation abscheiden kann, da der Verf. noch keine Verbindung kennt, welche sich desselben direct bemächtigen könnte.

Das reine Xanthurin ist farblos, von einem eigenthümlichen, nicht widrigen Geruche, von einem milden Geschmacke und einem von dem des Wassers nicht sehr verschiedenen spec. Gewichte, welches 1,012 beträgt. Indessen kann seine Dichtigkeit von 1,012 bis 1,020 abweichen, wegen des darin aufgelösten freien Schwefels, von dem es schwierig ist, dasselbe mit

Sicherheit zu befreien. Man kann jedoch eine grosse Menge davon durch Destilliren desselben über Aetzkali oder durch Schütteln desselben mit einer wässrigen und concentrirten Auflösung von Aetzkali abscheiden. Wie dem auch sei, so bringt diese geringe Menge Schwefel keine Veränderung in dem Resultate seiner Reaction hervor und macht die Phänomene nicht merklich complicirter. Die Dichtigkeit seines Dampfes betrug 4,541.

Aus folgenden Analysen wird man sehen, dass wir diesen Körper als einen zusammengesetzten Aether betrachten müssen.

C	46,510	46,614	8	46,59
H	7,726	7,781	16	7,60
S	15,307		1	15,34
O			4	30,47
				100,00

Durch die Formel kann zugleich Essigäther oder Aldehyd dargestellt werden, denn $C_8 H_{16} O_4 S = C_4 H_8 O_2 \times 2 + S = C_4 H_{10} O + C_4 H_6 O_3 + S$. Es lässt sich aber vermuthen, dass, wenn man ein solches Gemenge in Alkohol und nachher in Wasser auflöst, die ganze ölige Xanthurinflüssigkeit verschwinden würde, weil das Aldehyd und die Essigs. in Wasser löslich sind, und weil alsdann der Schwefel niederfallen und die Flüssigkeit trübe machen würde, was nicht der Fall ist, weil endlich die Destillation bei gehöriger Leitung Aldehyd und Essigäther in mehr oder weniger reinem Zustande, so wie einen Rückstand von Schwefel geben würde, was auch nicht geschieht. Auch ist es unwahrscheinlich, dass ihr Siedepunkt so hoch sein würde, weil das Aldehyd bei 22° und der Essigäther bei 72° siedet. Wenn bei der Destillation die Auflösungsmittel und neutralen Fällungsmittel den Schwefel nicht daraus abscheiden, so muss man daraus schliessen, dass man es nicht mit einer Auflösung, mit einem blossen Gemenge, sondern mit einer eigenthümlichen Verbindung zu thun hat. Uebrigens reicht es hin, Xanthurin ein einziges Mal gesehen, gerochen und gekostet zu haben, um es immer wieder zu erkennen und um sich zu überzeugen, dass es ein eigenthümlicher neuer Körper ist.

Wenn man Xanthurin mit in Alkohol aufgelöstem Kali behandelt, so krystallisirt das Gemenge sogleich, bildet ein weisses Salz, welches man durch Auspressen zwischen Leinwand erhält und welches man mit Aether waschen muss, um es rein zu erhalten. Fast die Hälfte der Flüssigkeit verschwindet. Wenn man dieses Salz nach vorheriger Reinigung der Analyse unterwirft, so erhält man folgende Resultate:

C	17,539	17,780	17,470	4	17,667
H	2,415	2,200	2,430	6	2,163
S	11,220	11,440		1	11,633
O				3	17,317
Ka O	48,820			1	39,859
Ka				$\frac{1}{3}$	11,361
					100,000

Die mit diesen Zahlen zusammenfallende Formel ist gleich $C_4 H_6 O_3$, $KO + K\frac{1}{3}$ S. Sie drückt ein Gemenge von 1 Atom essigsaurem Kali und $\frac{1}{3}$ Atom Dreifachschwefelkalium aus.

Man überzeugt sich durch das essigsaure Bleioxyd, dass das Salz, obwohl sehr weiss, doch Kaliumpolysulphuret enthält, und dass nach Entfernung dieser Portion Kaliumpolysulphuret aus der Formel essigsaures Kali zurückbleibt.

Das Xanthurin zersetzt sich also beim Zusammentreffen mit in Alkohol aufgelöstem Kali völlig, so dass es seinen Schwefel abgiebt und essigsaures Kali und Alkohol bildet.

Von dem Xanthingase. Man glaubte anfangs, dass dieses Gas nur ein Gemenge von Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Schwefelwasserstoffgas sei. Als man aber später eine grössere Menge dieses Produktes behandelte, konnte man seine wirkliche Natur, welche neu ist, erkennen.

Dieses Gas ist äusserst stinkend. Der Geruch des Mercaptan ist nichts gegen den seinigen, obwohl er dem des Mercaptan sehr nahe kommt. An der Luft entzündet, brennt es mit blauer Flamme, wie es bei einem Gemenge von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure der Fall ist. Das Produkt dieser Verbrennung ist Wasser, schweflige Säure und Kohlensäure, es setzt sich Schwefel ab. Die Luft muss erneuert werden, wenn man will, dass die Verbrennung vollständig erfolgen soll. Die metallischen Auflösungen geben kaum schwarzes Sulfür, und das sich bildende rührt nur von Spuren damit gemengten Schwefelwasserstoffes her. Wenn man in eine ziemlich grosse Eprouvette, z. B. von einem halben Litre, die über Quecksilber gebracht und mit diesem Gase angefüllt ist, vermittels einer gekrümmten Pipette ungefähr eine halbe Unze Kalilauge von 36° bringt, so erfolgt die Absorption langsam. Nach Verlauf von 24 Stunden ist sie vollständig und man findet sehr durchsichtige Krystalle von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, wodurch metallische Lösungen schwarz gefällt werden. Die Auflösung enthält auch kohlensaures Kali. Alkohol, Aether und ätherische Oele lösen das Xanthingas ungefähr in folgenden Verhältnissen auf: Alkohol 12 Vol., Aether 20 Vol. und Terpentinöl 10 Vol.

Reines Bleioxyd zersetzt es nicht. Durch ein sechstägiges Zusammensein erlitt das Gas keine Veränderung. Das Oxyd bräunte sich etwas auf

seiner Oberfläche. Der schwammige Borax bewirkte eben so wenig eine Veränderung des Volumens, so dass man mit Gewissheit behaupten kann, dass dieses Gas keine schweflige Säure enthält.

Man wandte zuerst Zinn an, um den Schwefel zu absorbiren. Der Versuch wurde in einer gekrümmten Glocke über Quecksilber vorgenommen, wie bei der Analyse der Schwefelwasserstoffsäure; es war aber unmöglich, durch dieses Mittel den Zweck zu erreichen. Das Zinn bemächtigte sich nicht des Schwefels. Mit dem Kalium gelang es nicht besser, denn das Gas wurde durch dieses Metall völlig absorbirt, so dass das feste Produkt nur durch das Kalium in den festen Zustand versetztes Xanthingas war. Um zu verhüten, dass sich das Quecksilber mit dem Produkt vermengte, setzte man $\frac{1}{2}$ Vol. Stickstoff zu, welches nach dem Versuche zurückblieb. Das feste Produkt bestand aus mehr oder weniger schwefelhaltigem Schwefelkalium, aus Kali, Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium und Kohle. Beim Auflösen in Wasser fällt die Kohle als schwarzes Pulver nieder, und die gelbliche Flüssigkeit hält die anderen Produkte zurück. Durch die Auflösung werden die Kupfersalze, die Bleisalze u. s. w. schwarz gefällt. Aus allen diesen Reactionen kann man schon jetzt schliessen, dass das Xanthingas Schwefel, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff enthält, dass der Schwefel und Wasserstoff in einem Verhältnisse verbunden sind, welches nicht das des Schwefelwasserstoffes ist, und dass endlich der Kohlenstoff und der Sauerstoff sehr wahrscheinlich auch mit einander verbunden sind.

Die Analyse des Xanthingases wurde mit dem Quecksilbereudiometer vorgenommen. Eine grosse Anzahl von Versuchen bewies, dass das Verhältniss zwischen der oxydirten Kohlenstoffverbindung und der Schwefelwasserstoffverbindung nicht bei allen Operationen constant war und dass gewöhnlich die Kohlenstoffverbindung vorherrscht. Folgendes sind die Resultate der Analyse des Xanthingases in so reinem Zustande, als die mit Sorgfalt geleitete Destillation des xanthinsauren Bleioxyds, welches durch Borax und schwefelsaures Kupferoxyd gereinigt war, es geben konnte. Andere mit eben so viel Gas angestellte Versuche gaben ähnliche Resultate.

Xanthingas	46	Vol.
Sauerstoff	131	„
Absorption	32	„
hieraus der Wasserstoff	20	„

Von dem 145 Vol. betragenden Rückstande der elektrischen Verbrennung absorbirte das etwas befeuchtete Bleioxyd 40 Vol. und das Kali 42 Vol. Dieser eudiometrische Versuch erzeugt daher mit 46 Vol. Xanthingas:

20 Vol. Wasserstoff,
40 „ schweflige Säure,

42 Vol. Kohlensäure,
24 „ Sauerstoff.

Gehen wir daher von der Annahme aus, dass die schweflige Säure die Hälfte ihres Volumens Schwefel enthält und dass es mit dem Schwefelwasserstoffgas sich eben so verhält, so bestehen 100 Vol. Xanthingas aus:

43,5 Wasserstoff,
43,5 Schwefel,
91,3 Kohlenstoff,
52,2 Sauerstoff.

Wenn sich in dem Xanthingase Spuren von Schwefelwasserstoff und ungefähr $\frac{1}{10}$ freie Kohlensäure befinden, so kann man annehmen, dieses Gas bestehe in reinem Zustande in 100 Vol. aus:

40 Vol. Wasserstoff,
40 „ Schwefel,
80 „ Kohlenstoff,
40 „ Sauerstoff.

Durch diese Zahlen werden 200 Vol. dargestellt. Es ist daher eine Verdichtung zu der Hälfte des Volumens der einfachen Bestandtheile erfolgt.

Das Gas stellt eine neue Verbindung zwischen dem Kohlenoxyd und einem neuen, dem oxydirten Wasser von Thénard entsprechenden Schwefelwasserstoff dar.

Als Endresultat ergiebt sich:

6 At. xanthinsaures Bleioxyd = 6 ($C_4 H_{10} O$, $C_2 S_4 PbO$) erzeugen:

1 At.	Mercaptan	=	$C_4 H_{12} S_2$	=	782,619
2 -	Xanthurin	=	2 ($C_8 H_{16} O_4 S$)	=	2625,008
1 -	Xanthil	=	$C_4 H_{10} O_3$	=	668,152
4 -	Schwefelkohlenstoff	=	4 (CS_2)	=	1915,032
2 -	Xanthingas	=	$C_2 O_2$, $H_2 S_2$	=	767,676
2 -	Schwefelwasserstoffsäure	=	$H_4 S_2$	=	427,280
6 -	Schwefelblei	=	6 (PbS)	=	8943,960
6 -	Kohle	=	C_6	=	458,628
2 -	Schwefel	=	S_2	=	402,320

Wir nahmen an, dass sich keine Kohlensäure bildet, dass sie sich nur bildet, wenn die Hitze nicht gehörig geleitet wird und wenn man eine zu grosse Masse Salz auf einmal behandelt. Denn alsdann reagiren die einfachen Bestandtheile, ehe sie in der angegebenen Form entweichen, zum zweiten Male auf einander und erzeugen immer complicirtere Phänomene. Der freie Schwefel wird zum Theil durch die Flüssigkeiten mit fortgerissen und man findet ihn leicht wieder. Ein anderer sehr kleiner Theil bleibt mit der Kohle und dem Schwefelblei zurück. Da dies stattfindet, wollen wir das Sulfür in

100 Theilen berechnen, um die Zahlen mit den durch den directen Versuch erhaltenen vergleichen zu können. Wir finden daher:

Mercaptan	4,606		
Xanthurin	15,421	= 35,259 Flüssigkeit.	
Xanthil	3,932		
Schwefelkohlenstoff	11,300		
Xanthingas	4,518	= 7,034 Gas.	
Schwefelwasserstoff	2,516		
Schwefelblei	52,640		
Kohle	2,700	= 57,708 Rückstand.	
Schwefel	2,368		

was mit dem Versuche hinreichend übereinstimmt. *(Journ. für pr. Chem. XXXIII. S. 94 — 123, aus der Revue scientifique 1840. Oct. p. 11.)*

Ueber die krystallisirte Citronensäure, von Marchand.

Bekanntlich hat Wackenroder (Centralbl. 1840. S. 617) zu zeigen versucht, dass es nur ein Hydrat der Citronensäure gebe. Der Verf. kam zu andern Resultaten, da er die käufliche Citronensäure von der Brooke-schen Form = $C_{12}\ H_{20}\ O_{16}$ fand.

Käufliche Citronensäure, welche aus grossen Krystallen bestand, wurde zerrieben, zwischen Fliesspapier stark gepresst und ohne weitere Trocknung der Analyse unterworfen.

Man erhielt 34,43 C und 4,86 H.

Da zu vermuthen war, dass diese Säure wohl noch etwas mechanisch anhängendes Wasser einschloss, so wurde eine grosse Menge, gegen 500 Gr., in Wasser aufgelöst, ohne dies damit vollständig zu sättigen, und die Flüssigkeit bei einer Temperatur, welche nicht 50° C. erreichte, abgedampft.

Die Säure krystallisirte in grossen wasserklaren Krystallen heraus, welche mit der Form, die Brooke beschrieben hat, vollständig übereinstimmten. Es sind kurze Säulen, welche dem 1- und 1axigen Systeme angehören.

Kleine Krystalle wurden ausgewählt, zerrieben und, obgleich sie vollständig trocken erschienen, zwischen Fliesspapier 24 Stunden sehr stark ausgepresst und analysirt.

Man erhielt 34,55 C und 4,67 H.

Man sieht, diese Analyse stimmt mit der der käuflichen Säure in so weit überein, dass man in der käuflichen noch eine geringe Menge von hygroskopischem Wasser annehmen darf. Die Säure wurde jetzt noch einmal aufgelöst, wiederum unter denselben Umständen zur Krystallisation gebracht und analysirt.

Man erhielt jetzt 34,79 p. c. C und 4,65 p. c. H.

Es wurden nun 1,947 Gr. dieser krystallisirten Säure in den luftleeren Raum über Schwefelsäure gebracht, sie verloren darin 0,163 Gr. Wasser oder 8,38 p. c.

Aus diesen angeführten Analysen ergiebt sich für die Zusammensetzung dieser Säure die Formel C_{12} H_{20} O_{16}.

Wenn diese Säure mit Basen verbunden wird, so verliert sie 4 At. Wasser oder 17,03 p. c. Im Vacuum giebt sie die Hälfte davon ab, 8,51 p. c. Der Verf. fand den Verlust zu 8,38.

Die Säure, welche im Vacuum getrocknet worden war, wurde jetzt der Analyse unterworfen; es war zu vermuthen, dass sie dieselbe Zusammensetzung zeigen würde, wie die bei 100° getrocknete.

Man erhielt 37,87 p. c. C. und 4,30 p. c. H.

Daraus ergiebt sich die Formel C_{12} H_{16} O_{14}.

Diese Versuche beweisen hinreichend die Existenz der krystallisirten Verbindung C_{12} H_{20} O_{16}, welche von Wackenroder in Zweifel gezogen ist; sie zeigen zugleich, dass die Brooke'sche Form eben diese Zusammensetzung besitzt.

Berzelius führt an, dass er eine anders krystallisirte Säure erhalten habe, die auch anders zusammengesetzt sei, als er die gewöhnliche Säure in Wasser von 100° bis zur Sättigung auflöste und die Flüssigkeit nun erkalten liess. Er schreibt dieser Säure die Zusammensetzung C_4 H_4 O_4 + H_2 O zu, jedoch ohne sie analysirt zu haben, sondern nur in Folge einer Bestimmung der Wassermenge, welche sie, mit Bleioxyd zusammengebracht, abgeben kann. Er fand, dass 100 Th. dieser Säure dabei 11 p. c. Wasser abgeben könnten. Da damals noch nicht bekannt war, dass die Citronensäure leicht aus der Zusammensetzung C_4 H_4 O_4 in die C_{12} H_{10} O_{11} übergehen kann, so nahm Berzelius damals natürlich an, die krystallisirte Säure sei C_4 H_4 O_4 + H_2 O, und dieses Atom Wasser werde durch die Basis ausgetrieben. Der Wassergehalt würde 13,34 p. c. betragen, also ungefähr mit dem gefundenen Verluste übereinstimmen.

Wackenroder bezweifelt die Existenz dieser zweiten Krystallform, da er sie niemals bei der käuflichen Säure angetroffen und sie auch nicht darzustellen vermochte. Man erhält sie ohne alle Schwierigkeit und ganz sicher, wenn man die gewöhnliche käufliche Säure in siedendem Wasser auflöst, so lange in der Siedehitze abdampft, bis sich eine Krystallhaut zeigt, und sie bei gewöhnlicher Temperatur, oder auch bei + 2° bis + 10° C. erkalten lässt. Ueber Nacht hat sich eine grosse Menge von Krystallen ausgeschieden, welche sich augenblicklich durch ihre Formenverschiedenheit vor der gewöhnlichen Säure auszeichnen. Die Mutterlauge wurde gleichfalls zur Krystalli-

sation ruhig hingestellt, es krystallisirten die gewöhnlichen Krystalle heraus, wie es schon von BERZELIUS beobachtet worden war.

Obwohl die äussere Form schon die Identität dieser Krystalle mit den zuerst analysirten feststellte, so analysirte man diese dennoch und erhielt:

34,75 C und 4,61 H.

Es ist dies genau die oben gefundene Zusammensetzung. Die zuerst herauskrystallisirte Säure wurde jetzt gepresst und sogleich analysirt. Man erhielt in zwei Versuchen:

36,51 C und 4,30 H

36,56 C und 4,37 H.

Dies entspricht genau der BERZELIUS'schen Formel $C_4\ H_4\ O_4 + aq$.

Als man jedoch diese Säure in das Vacuum über Schwefelsäure brachte, bemerkte man eine Gewichtsabnahme von 2,2 p. c. Bei einem zweiten Versuche fand man 2,3 p. c. aq. Auch durch Digestion mit Bleioxyd und Wasser wurden nur 2,2 p. c. Wasser verloren. Dies war um so überraschender, da nach GMELIN's Erfahrung die Säure selbst bei 100° kein Wasser abgiebt, nach BERZELIUS indessen mit Bleioxyd 14 p. c. verliert.

Man verbrannte daher jetzt die Säure, welche man im Vacuum getrocknet hatte, und fand 37,71 p. c. C und 4,27 p. c. H.

Die Säure hatte ihre Zusammensetzung also wesentlich verändert; sie war jetzt ganz nach der Formel $C_{12}\ H_{16}\ O_{14}$ zusammengesetzt. Wollte man annehmen, dass die 2,2 p. c. Wasser in der That zur Zusammensetzung gehörten, so würden sie für diese Formel $\frac{1}{2}$ Atom ausmachen, und die krystallisirte Säure müsste dann nach der Formel $C_{12}\ H_{17}\ O_{14\frac{1}{2}}$ zusammengesetzt sein. Diese würde freilich 37,08 C und 4,36 H und in dem halben Atom Wasser 2,3 aq. enthalten, indessen leuchtet die Ungereimtheit dieser Formel von selbst ein.

Bei dem Aufenthalt im Vacuum wurden die Krystalle trotz ihres Verlustes nicht trübe, sie blieben durchsichtig und schienen in der That nur hygroskopisches Wasser abzugeben. Die Richtigkeit dieser Annahme ergab sich aus den folgenden Analysen, welche mit der krystallisirten Säure angestellt waren, die zum Theil in verschlossenen Gefässen eine Zeit lang aufbewahrt, theils an der Luft getrocknet worden war; beide hatten ihr Ansehen nicht verändert. Man erhielt in drei Versuchen:

37,51 C und 4,13 H

37,74 C und 4,36 H

37,80 C und 4,23 H.

Es ergiebt sich aus diesen Analysen nun in der That, dass die Verbindung gleichfalls durch die Formel dargestellt wird, welche der bei 100° getrockneten Säure zukommt, wie auch fast zu vermuthen war, da diese

Verbindung aus der siedenden Auflösung herauskrystallisirt, und dass jener Verlust im Kohlenstoff bei der Analyse, so wie der der 2,2 p. c. Wasser im Vacuum eben nur auf mechanisch anhängendes Wasser zu schieben sei. Dass diese Form im Handel nicht vorkommt, ist sehr natürlich, da sie schwieriger darzustellen ist und die Fabrikanten schon ihres Vortheils halber die wasserhaltigere Form hervorzubringen suchen.

Es bleibt nun noch übrig, den Wasserverlust zu erklären, welchen Berzelius bei seiner Säure gefunden hat, als er sie mit Bleioxyd zusammen brachte. Wir müssen annehmen, dass er das Gemisch ausserordentlich lange und vielleicht auch etwas über 100° erhitzte; letzteres ist jedoch nicht nöthig; dann kann sehr wohl die Säure $C_{12} H_{16} O_{14}$ in die Verbindung $C_{12} H_{10} O_{11}$ übergegangen sein, welche sich ja bekanntlich bei der Erhitzung der citronensauren Salze leicht bildet. Dabei würden 2417 Theile Säure 3 At. Wasser oder 337,44 Th. Wasser verlieren, oder 13,9 p. c., was genau mit der von Berzelius angegebenen Menge übereinstimmt.

Die Krystallformen der beiden Säuren sind ebenfalls von einander verschieden. Obgleich die Flächen der Krystalle keine scharfe Winkelbestimmung zuliessen, so ergab sich doch mit grosser Wahrscheinlichkeit für die Säure $C_{12} H_{16} O_{14}$ eine andere Form, als für die gewöhnliche Säure. *(Journ. für prakt. Chem. XXIII. S.* 60 — 66.)

Kleinere Mittheilungen.

Einwirkung des Jods auf chlorsaures Kali, von Millon. Bringt man Jod und chlorsaures Kali in der Kälte zusammen, so bemerkt man keine Einwirkung; erhitzt man aber eine bestimmte Quantität von chlorsaurem Kali mit dem drei- bis vierfachen Gewicht Wasser zum Sieden und setzt Jod zu dieser Auflösung, so verschwindet letzteres in beträchtlicher Menge, ohne dass sich die Flüssigkeit färbt. Sie bleibt so lange farblos, als man nicht das Verhältniss von einem Aequivalent Jod auf die Quantität des angewandten chlorsauren Salzes bedeutend überschreitet. Wenn man zu diesem Punkt gelangt ist, so färbt sich die Flüssigkeit merklich gelb, dann braun, und man erhält als Endresultat neutrales jodsaures Kali und mehr oder weniger jodhaltiges Chlorjod. Verdampft man zur Trockne, so verflüchtigt sich das Chlorjod, und das jodsaure Kali bleibt rein zurück. Hält man mit dem Zusatz von Jod ein, bevor man das Verhältniss von 1 Aeq. Jod erreicht hat, so enthält die Flüss. schon gebildetes jodsaures Salz und ausserdem Chlorjod, welches ohne Zweifel der Jodsäure entspricht, denn beim Erhitzen entweicht Chlor und es bleibt Chlorjod, $J_2 Cl_6$, welches bei Zusatz von kohlensaurem Kali Jod fallen lässt. *(Ann. der Pharm. XXXVIII. p.* 111 — 112.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



16. Juni 1841. №. 25.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

Ueber die Grünfärbung der Austern, von A. Valenciennes.

Bekanntlich ist die Erscheinung des Grünwerdens der Austern noch keineswegs befriedigend erklärt. Manche haben den Grund darin gesucht, dass die Austern sich von gewissen Ulven nährten; Andere haben die Absorption gewisser mikroscopischen Thierchen, die daher den Namen *Vibrio ostrearum* erhalten haben, für die Ursache erklärt; endlich ist behauptet worden, die Austern würden lediglich durch die Absorption des grünen Stoffes so gefärbt, welcher sich in den Behältern oder Gehägen bilde, wo man sie aufbewahrt.

Bei einer grünen Auster ist äusserlich nur ein einziges Organ sichtbar, welches diese Farbe annimmt, nämlich die vier Blätter der Kiemen. Hebt man den obern Theil des Mantels auf, so sieht man, dass nur die innere Oberfläche der Lippenpalpen grün ist, und untersucht man die innern Theile, so erkennt man ohne Weiteres, dass nur der Darmcanal jenseits des Magens mit einem schön grünen Farbestoff ausgespritzt ist, der den Verlauf des Darms sehr deutlich erkennbar macht, indem er gegen den weissen Fettgrund scharf absticht. Die Leber ist, statt, wie gewöhnlich, rothbraun, schwärzlichgrün gefärbt; allein weder der grosse Anheftemuskel, noch die Muskelfasern des Mantels, noch die am Rande desselben stehenden Cirrhen, noch das weisse Herz, oder dessen bräunliches Ohr, noch das Blut, die Nerven und das Fett haben ihre Farbe geändert.

Der lediglich in den genannten Organen abgelagerte Farbestoff bietet bei der mikroscopischen Untersuchung nichts Merkwürdiges dar, besitzt aber folgende Eigenschaften:

Er ist sowohl in kaltem als in warmem Wasser, Alkohol und Schwefeläther unauflöslich. Diese drei Reagentien verändern auch die Farbe desselben nicht im Mindesten.

Alle Säuren bläuen ihn, kalt langsam, warm schnell. Verdünnte Schwefel- oder Salzsäure, Citronensäure, Essigsäure etc. bewirken diese Veränderung ebenmässig.

Durch Ammonium wird die grüne Farbe wieder hergestellt.

Verdünnte kalte Salpetersäure bewirkt den Uebergang zur blauen Farbe; durch warme Salpetersäure wird der Färbestoff zersetzt und nimmt jene gelbe Farbe an, die man beim Reagiren dieser Säure auf thierische Stoffe so häufig wahrnimmt.

Das Chlor bleicht den grünen Farbestoff schleunig, so dass die Kiemenblätter ganz weiss werden.

Schwefelwasserstoffgas lässt ihn grün. Ammonium zerstört ihn nach längerer Einwirkung und macht ihn sehr schwach schmutzig olivengrün.

Aetzkali löst die Kiemenblätter auf und veranlasst die Entstehung einer braunen Flüssigkeit, aus der Essigsäure schmutzig-grünliche Flocken niederschlägt.

Der Darmcanal verhält sich, in Betreff der durch verschiedene Reagentien bei ihm bewirkten Farbenveränderungen, wie die Kiemenblätter.

Dumas hat mehrere Versuche angestellt, um in Erfahrung zu bringen, ob die grüne Farbe der Austern nicht theilweise von der Anwesenheit von Berliner Blau herrühre. Die Resultate widersprachen dieser Vermuthung.

Der Verf. hat diese Beobachtungen an grossen grünen, sogenannten Marennes-Austern angestellt. Die sogenannten grünen Ostende'schen Austern, welche übrigens nicht so stark grün gefärbt sind, gaben ihm ganz ähnliche Resultate.

Alle Umstände deuten also darauf hin, dass die grüne Färbung der Austern ihre Entstehung einem thierischen Stoffe verdankt, welcher sich von allen bis jetzt untersuchten grünen organischen Materien wesentlich unterscheidet. Da derselbe im Darmcanale auftritt, so lässt sich vermuthen, dass er von einem eigenthümlichen Zustande der Galle herrühre, die dann einen Färbestoff ausscheidet, der sich durch Assimilation auf dem Parenchym der beiden lamellenförmigen Apparate der Auster, den Kiemen- oder Lippenpalpen (und dem Darmcanale?) vermöge einer physiologischen Erscheinung fixirt, welche derjenigen analog ist, die, nach Flourens's Beobachtungen, bei der Assimilirung des Farbestoffs des Krapps stattfindet, der ebenfalls nur eine Art von Organen, nämlich die Knochen der damit gefütterten Thiere färbt, während die Knorpel, Bänder und Sehnen weiss bleiben. *(Fror. n. Notiz. No. 379.)*

Ueber die Bleichsalze, von Detmer.

Bekanntlich hält Millon die Bleichsalze für Hyperoxyde, in denen ein Theil O durch Cl ersetzt ist. Er folgert dies daraus, dass kohlensaures Kali bei Behandlung mit Chlor doppelt so viel aufnehme, als kohlensaures Natron. Der Verf. stellte einige Versuche an, um die Richtigkeit dieser Behauptung zu prüfen.

Die kohlensauren Salze wurden in Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt; dies letztere geschah gewöhnlich auf die Weise, dass man drei bis vier grosse Flaschen mit reinem trocknen Chlorgas anfüllte und die Flüssigkeit dann in die erste Flasche goss und damit schüttelte, so lange noch Absorption bemerkbar war; sie wurde sodann in die zweite Flasche mit Chlorgas gegossen und wieder geschüttelt, und auf diese Weise eine vollkommen gesättigte Auflösung erhalten; sie war gewöhnlich gelb gefärbt von freiem Chlorgas, was man anfänglich durch Schütteln mit Luft wieder austrieb.

Das in der Auflösung erhaltene Blechsalz wurde mit Aetzammoniak vermischt und erwärmt, sodann mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt; aus einer andern Portion wurde das Natron ausgemittelt. Das mit Chlor gesättigte kohlensaure Alkali enthielt in den meisten Versuchen nur Spuren von Kohlensäure, gewöhnlich war es ganz frei davon. Die folgenden Analysen wurden mit Bleichflüssigkeit von verschiedenen Bereitungsarten angestellt.

Natron	47,88	45,26	46,81	44,76	1 =	46,91
Chlor	52,12	54,74	53,19	55,24	2 =	53,09
	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00

Hieraus geht auf das Befriedigendste hervor, dass das Natron, wenn es mit Chlor gesättigt wird, ein Aequivalent Chlor aufnimmt.

Vor der Ausmittelung der Quantität Chlor, welche von einer Auflösung von kohlensaurem Kali aufgenommen wird, wurde es für angemessen gehalten, die Quantität Chlor dem Gewichte nach zu bestimmen, welche ein bekanntes Gewicht Wasser bei seiner Sättigung mit Chlorgas aufnimmt, eben so, wie viel eine Auflösung von Chlorkalium an Chlorgas aufzunehmen fähig ist.

In einem Versuche wurden durch 88,555 Grm. destillirten Wassers bei 15° mehrere Stunden lang ein Strom von Chlorgas geleitet; das eintretende Chlor war vorher durch Wasser geleitet und mit Wasserdampf von 15° mithin gesättigt. Nach fünf Stunden hatten die 88,555 Grm. Wasser um 0,590 Grm. zugenommen, d. h. 100 Grm. Wasser von 15° hatten 0,663 Grm. Chlorgas aufgelöst. Diese 0,663 Grm. Chlor entsprechen 207 Kubik-

centimeter im Gaszustande bei 0°, also etwas mehr als das doppelte Volum des Wassers.

Beim Umfüllen von einem Gefäss ins andere verlor diese gesättigte Chlorlösung eine gewisse Quantität Gas, welche auf folgende Weise bestimmt wurde. Das gewogene Chlorwasser wurde mit Aetzammoniak gemischt, mit Salpetersäure schwach angesäuert und mit Silberauflösung gefällt.

2,580 Chlorkalium wurden in 38,960 Grm. Wasser gelöst und mit Chlorgas vollkommen übersättigt; das Gewicht von beiden betrug 41,540 Grm., es hatte nach der Sättigung um 0,180 Grm. zugenommen, woraus man jedenfalls schliessen kann, dass das Auflösungsvermögen des Wassers sich durch den Salzgehalt vermindert hat, dass also das Chlorkalium in Auflösung nicht mehr Chlor aufzunehmen fähig ist, als es schon enthält.

Die folgenden Versuche sind angestellt worden, um die Quantität von Chlor auszumitteln, welche unter den günstigsten Verhältnissen von dem Kali bei der Bildung des Bleichsalzes aufgenommen wird; es wurde dazu einfach und doppelt kohlensaures Kali angewendet, die Flüssigkeit bis zur völligen Austreibung der Kohlensäure mit Chlor übersättigt und alsdann das Chlor und Kali auf oben beschriebenem Wege bestimmt. In zwei Versuchen hatte die Flüssigkeit auf 590 Kali (1 Aequiv.) resp. 656 (3 At. = 663) und 691 Chlor aufgenommen.

In einem dritten Versuche wurde die mit Chlorgas übersättigte Lösung von kohlensaurem Kali mit Luft so lange geschüttelt, bis die Flüssigkeit ihre gelbe Farbe verlor und wasserhell geworden war. Auf 1 Aequiv. Kali waren in dieser Flüssigkeit enthalten 2,88 Atome Chlor.

Mit Chlor gesättigtes Wasser wurde bis zur Farblosigkeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali versetzt und alsdann aufs Neue mit Chlorgas übersättigt. Nach Abzug des Chlors in der wässrigen Auflösung enthielt diese Flüssigkeit auf 1 Aequiv. Kali — 2,86 At. Chlor.

In mehreren Versuchen wurde die mit Ammoniak versetzte Auflösung des Bleichsalzes, nach der Ausfällung des Chlors mit salpetersaurem Silberoxyd, durch Einleitung von Schwefelwasserstoffgas von überschüssigem Silberoxyd befreit, die Flüssigkeit zur Prüfung auf einen Gehalt von chlorsaurem Salz zur Trockne abgedampft und geglüht, allein in dem Rückstande war kein Chlor mehr zu entdecken, so dass sich also keine Chlorsäure gebildet haben konnte.

Aus diesen Versuchen geht zur Genüge hervor, dass das kohlensaure Kali in verdünnter Lösung gegen Chlor sich anders verhält, wie kohlensaures Natron. Während das letztere sich unter diesen Umständen mit 1 Aequiv. Chlorgas verbindet, so nimmt das Kali um die Hälfte mehr davon auf.

Diese Versuche widersprechen den Erfahrungen von Millon, denn nach ihm hätten auf 1 Aequiv. Kali nicht 3, sondern 4 Atome Chlor aufgenommen werden müssen, wenn die Zusammensetzung des gebildeten Bleichsalzes der des Kaliumhyperoxyds ähnlich gewesen wäre.

Als Thatsache steht hingegen fest, dass das Kali mehr Chlor aufnimmt, als es aufnehmen sollte, wenn es sich damit in Chlorkalium und unterchlorigsaures Kali zu gleichen Atomgewichten umsetzen würde. Diese Thatsache ist einer einfachen Erklärung fähig.

Leiten wir Chlorgas in eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, so wird das letztere zerlegt, es wird ihm eine gewisse Quantität Metall entzogen, was sich mit Chlor verbindet, das Eisenoxydul geht hierdurch in Eisenoxyd über; eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd giebt unter denselben Umständen einen Niederschlag, den man als eine Verbindung von Bleihyperoxyd mit Chlorblei, oder als ein Gemenge von beiden betrachten kann; für das letztere spricht, dass man ihm durch heisses Wasser Chlorblei entziehen kann. Niemand hat bis jetzt noch geleugnet, dass das Chlor die Fähigkeit besitzt, Metalloxyde zu zerlegen und den Sauerstoff derselben abzuscheiden, auch ohne dass dieser Sauerstoff sich zu Chlorsäure damit verbindet. Die Säuren derjenigen Basen, welche in ihren Salzen von dem Chlor zerlegt werden, werden offenbar abgeschieden, weil ein Theil des Metalloxyds in Chlormetall übergeht, was die Säure nicht bindet.

Es ist Thatsache, dass kohlensaures Kali in seiner Auflösung mit Chlorgas gesättigt, sich in doppelt kohlensaures Salz verwandelt, und dass von dem Augenblicke an, wo alles Kali in doppelt kohlensaures Kali übergegangen ist, sich die Flüssigkeit gelb färbt.

Woher kommt nun die gelbe Farbe dieser Flüssigkeit? Es ist klar, dass das Kali des kohlensauren Kali's von dem Chlor zerlegt worden ist, nehmen wir an in Chlorkalium und freie unterchlorige Säure, so ist gewiss, dass die abgeschiedene Kohlensäure und die unterchlorige Säure sich in das vorhandene kohlensaure Kali theilen werden, es wird sich unterchlorigsaures Kali und doppelt kohlensaures Kali bilden. Bei weiterem Einleiten wird Chlorgas wie Kohlensäure frei werden, welche durch ihre blosse Gegenwart eine gewisse Quantität unterchlorige Säure hindert, eine Verbindung mit dem Kali einzugehen, d. h. es wird sich in der Flüssigkeit freie unterchlorige Säure befinden, die Flüssigkeit muss sich in diesem Zeitpunkte gelb färben. Bei weiterem Einleiten von Chlorgas wird eine neue Menge doppelt kohlensaures Kali zerlegt werden in Chlorkalium, unterchlorigsaures Kali und freie unterchlorige Säure. Beim Uebersättigen mit Chlorgas wird zuletzt alle Kohlensäure ausgetrieben werden, allein eine gewisse Menge unterchloriger Säure muss stets in freiem Zustande vorhanden bleiben.

Bei dem kohlensauren Natron ist die Verwandtschaft der Kohlensäure zum Natron nicht kräftig genug, um die gebildete unterchlorige Säure zu hindern, eine Verbindung mit dem Natron einzugehen, d. h. seine Kohlensäure vollständig auszutreiben; sie wird bei diesem vollständig ausgetrieben, ohne dass unterchlorige Säure unverbunden und frei in der Flüssigkeit gelöst bleibt.

Es ist bekannt, dass das Bleichkali mit allen seinen Eigenschaften dargestellt werden kann, nicht blos durch Sättigen von kohlensaurem Kali mit Chlorgas, sondern auch von essigsaurem Kali. Eine Auflösung davon absorbirt eine ausserordentlich grosse Menge Chlor und nimmt den Geruch und alle Eigenschaften der unterchlorigen Säure an, d. h. sie bleicht, riecht nicht nach Chlor, sondern nach unterchloriger Säure und ist tief gelb gefärbt. Setzt man freie Essigsäure oder eine Mineralsäure zu, so entwickelt sich unter Aufbrausen Chlorgas. Es ist hier offenbar das Kali des essigsauren Kali's von dem Chlor zerlegt worden, es ist Chlorkalium, unterchlorige Säure und Essigsäure entstanden, die sich in das noch übrige Kali theilten, d. h. eine Portion von beiden ist gebunden worden, eine andere Portion ist frei in der Flüssigkeit vorhanden.

Es folgt aus dieser Thatsache unmittelbar, dass in der Verwandtschaft der Kohlensäure zum Kali die Ursache aufzusuchen ist, warum eine mit Chlor übersättigte Auflösung von kohlensaurem Kali mehr Chlor aufnimmt, als eine Auflösung von kohlensaurem Natron, dass mithin eine Auflösung von kaustischem Kali sich gegen Chlor genau so verhalten muss, wie das Natronsalz, dass es nämlich auf 1 Aequiv. Kali nicht mehr als 1 Aequiv. Chlor aufnehmen kann.

Dies hat sich denn auch vollständig bestätigt.

In einer 6,46 bis 6,45 p. c. Kali enthaltenden reinen Kalilauge wurde nach der Uebersättigung mittels Chlorgas das Kali als schwefelsaures Salz und der Chlorgehalt als Chlorsilber bestimmt.

Nach der ersten Bestimmung nahmen 589,9 (1 Atom) Kali 424,8, nach der zweiten 434,7 Chlor auf, während 442,6 gefunden werden mussten, wenn sich 1 Atom Kali mit 1 Aequiv. Chlor verband. *(Ann. der Pharm. XXXVIII. p. 31 — 42.)*

Ueber Nassau's Mineralquellen, von Hofr. Dr. Karsten zu Erlangen.

1) Wiesbaden: *a)* Kochbrunnen: Farbe im auffallenden Lichte blassgelblichgrau, im durchfallenden blassbläulichgrau. Durchsichtigkeit (dest. Wasser = 1, eine Lösung von 15 Gr. Stärke in 1000 Wasser = 0) = 0,94, Temperatur 70° C, spec. Wärme (Wasser = 1) = 1,0047

spec. Gew. = 1,0068; Geschmack schwach fleischbrühartig, hintennach salzig, Geruch kalkig, Anfühlen wie eine Lösung von etwas Kochsalz in schwachem Kalkwasser; perlt ziemlich stark; setzt an den Leitungsröhren einen bräunlichen Sinter ab; Abdampfungsrückstand von 16 Unzen 57,1 — 57,4 Gran, Rückstand gelblich ins Rothbräunliche.

b) Adlerquelle: Farbe wie *a*; Durchsichtigkeit = 0,945, Temp. = 62,5° C, spec. Wärme = 1,0046, spec. Gew. = 1,0066; Geschmack und Geruch wie *a*, Anfühlen etwas sanfter; perlt weniger, setzt einen ähnlichen Sinter ab wie *a*; Abdampfungsrückstand von 10 Unzen = 55,8 Gr., weniger gefärbt.

c) Schützenhofquelle: kaum gefärbt, Durchsichtigkeit = 0,975, Temp. = 48,125° C, spec. Wärme = 1,0035, spec. Gew. = 1,0054. Geschmack weniger salzig, Geruch schwächer, Anfühlen weicher als bei *a* und *b*; perlt fast gar nicht; Sinter helllehmfarbig; Abdampfungsrückstand 44,65 Gr., fast weiss.

Bestandtheile in 16 Unzen:	*a*.	*b*.	*c*.
Kohlensäuregas	7,091 Cub."	6,72 Cub."	5,515 Cub."
Stickstoffgas	0,075 „	0,076 „	0,85 „
Kohlensaurer Kalk	1,9850 Gran	1,1760	1,1450
— Magnesia	0,1220	0,1200	0,1205
— Eisenoxydul	0,0775	0,0550	0,0050
— Manganoxydul	0,0004	Spuren	—
Schwefels. Natron	1,1120	1,1000	0,3750
Salzs. Kalk	5,7850	5,7750	3,7510
Salzs. Magnesia	1,3000	1,2750	1,0250
Hydrobroms. Magnesia	0,0625	0,0625	0,0605
Chlornatrium	45,2850	45,2750	38,0520
Chlorkalium	0,3050	0,3000	0,1950
Bromnatrium	0,0010	0,0010	0,0005
Jodnatrium	0,00003	0,00003	unsichere Spuren
Kieselerde	0,3750	0,3500	0,1150
Thonerde	0,0720	0,0550	—
Organ. Substanz	1,8500	1,8000	0,3500
Gesammtmenge der festen Th.	58,3324	57,3445	44,9045

2) Schlangenbad, Hauptquelle: Farbe im durchfallenden Lichte rein bläulich, im auffallenden sehr blass orange; Durchsichtigkeit = 0,998, Temp. = 31°,25 C, spec. Wärme = 1,0024, spec. Gew. = 1,0005; Geschmack sehr schwach fleischbrühartig, Geruch nicht bemerkbar, Anfühlen sehr weich; perlt nicht, setzt einen schlammigen weissen Sinter ab; Abdampfungsrückstand von 16 Unzen 5,35 Gran, salzig, feinerdig, weiss.

Bestandtheile in 16 Unzen:

Kohlensäuregas	1,835	Cub.″
Stickgas	0,002	„
Kohlens. Natron	2,123	Gran
— Kalk	1,185	„
— Magnesia	0,786	„
Salzs. Kalk	0,005	„
Chlornatrium	2,151	„
Kieselerde u. organ. Substanz	Spuren.	

3) Ems: *a*) Kesselbrunnen: Farbe kaum bemerklich; Durchsichtigkeit = 0,986, Temp. = 47°,5 C, spec. Wärme = 1,0044, spec. Gew. = 1,0031, Geschmack nicht unangenehm, schwach fleischbrühartig und laugenhaft, Geruch nach Kohlensäure, Anfühlen mässig weich; perlt mässig, setzt einen dunkelbräunlichen oder gelblich bis weissgrauen Sinter ab. Abdampfungsrückstand 20 — 21 Gran, weiss, erdig, stellenweise bräunlich.

b) Krähnchen: Durchsichtigkeit = 0,980, Temp. 33°,0 C, spec. Wärme 1,0039, spec. Gew. = 1,0032; Abdampfungsrückstand 18 — 19 Gran; sonst wie *a*.

c) Bubenquelle: Durchsichtigkeit 0,987, Temp. 47°,5 C, spec. Wärme 1,0045, spec. Gew. 1,0031; Abdampfungsrückstand 20 — 21 Gr., sonst ganz wie *a*.

d) Armenbadquelle: Durchsichtigkeit 0,980, Temp. 42°,5 C; sonst ganz wie *c*.

e) Pferdebadquelle: Durchsichtigkeit 0,675, Temp. 56°,25, spec. Wärme 1,0048, spec. Gew. 1,0030, Abdampfungsrückstand 22—23 Gr.

Bestandtheile in 16 Unzen:

	a.	*b.*	*c.*	*e.*
Kohlensäuregas	13,45 Cub.″	18,5000 Cub.″	13,450 Cub.″	18,5000 Cub.″
Stickgas	0,545 „	0,0025 „	0,545 „	0,0025 „

	a. Gran.	*b.* Gran.	*c.* Gran.	*d.* Gran.	*e.* Gran.
Doppeltkohlens. Natron (+aq)	20,01	17,05	20,000	19,900	22,000
Doppeltkohlens. Lithion (+ aq.)	0,00038	1,0209	0,00063	0,00063	0,000886
Doppeltkohlens. Kalk	1,975	2,0444	1,846	1,853	2,033
— Magnesia	1,1981	1,213	1,1981	1,1981	1,1504
— Strontian	0,010608	0,010814	0,010608	0,010608	0,01092

	a. Gran.	b. Gran.	c. Gran.	d. Gran.	e. Gran.
Doppeltkohlens. Eisenoxydul	0,03565	0,0215	0,01734	0,02843	0,02566
— Manganoxydul	0,00553	0,000405	0,00622	0,00553	0,0040032
Fluorkalium	Spuren	Spuren	0,00002	Spuren	Spuren
Fluorcalcium	0,0024	0,0021	0,0024	0,0024	0,0027
Chlornatrium	7,0200	7,7800	7,021	7,020	7,018
Chlorkalium	0,0375	0,0008	0,0375	0,0376	0,315
Chlorlithium	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Salzs. Kalk	0,00075	0,0008	0,00078	0,00079	0,0007
— Magnesia	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Hydrobroms. Magnesia	Spuren	Spuren	—	0,00001	Spuren
Kieselerde	0,40000	0,22000	0,45000	0,4000	0,65000
Schwefels. Kali	0,54500	0,65000	0,54400	0,54500	0,54000
Phosphors. Thonerde	0,00215	0,0011	0,00220	0,00210	0,00255
Organ. Bestandtheile	0,07000	0,1500	0,07500	0,07500	0,10500
Gesammtmenge der festen Theile	31,313068	29,403364	31,211698	31,079198	33,598257
Davon auf die 2ten Kohlensäureatome	1,019968	1,048264	0,976098	0,980998	1,017757

4) Weilbach: Farbe im auffallenden Lichte hellgrünlich-bläulich, nach dem Stehen weisslich; im durchfallenden schwach gelblich, nach dem Stehen weisslich trübe; Durchsichtigkeit 0,875, Temp. 12°,625 C (frisch gefangener Strahl 13°,78), spec. Gew. 1,0009. Geschmack nach Schwefelwasserstoff, desgl. Geruch, Anfühlen mässig weich; perlt ziemlich stark; setzt einen theils gelblichen, theils grünlichweissen, schwefel- und kalkreichen Sinter und einen blass meergrünen, flockig gefilzten, schlüpfrigen, widrig riechenden, mit einem gelben Pulver bestäubten Schlamm ab. Abdampfungsrückstand graulichweiss, erdig, durch Auswaschen leicht zu entfärben. Bestandtheile in 16 Unzen:

Schwefelwasserstoffgas	2,949 Cub.″
Kohlensäuregas	5,800 „
Stickgas	0,005 „
Doppeltkohlens. Natron	7,1710
— Kalk	2,4132
— Strontian	0,0453
— Magnesia	2,7400
Schwefels. Natron	0,3590
Phosphors. Kalk	Spuren.

5) Die Natronsäuerlinge: *a*) Niederselters: kaum gefärbt; Durchsichtigkeit 0,96, Temp. 16°,875 C, spec. Gewicht 1,0037; schmeckt säuerlich salzig, schwach stahlartig, riecht prickelnd, fühlt sich schwach salzig-weich, erfrischend an; perlt sehr lebhaft, setzt einen bräunlichen Sinter ab; Abdampfungsrückstand 28,1 Gr., salzig, wenig erdig, weiss, stellenweis hellbräunlich.

b) Fachinger Hauptquelle: Durchsichtigkeit 0,955, Temp. 10° C, spec. Gew. 1,0036, Abdampfungsrückstand 25,567 Gran; sonst wie *a*.

c) Fachinger Nebenquelle: Farbe gelblich, Durchsichtigkeit 0,875; in allen übrigen Stücken fast ganz wie *a*. Abdampfungsrückstand 22,1 Gran.

d) Schlangenbader Wiesenquelle: Farbe blassbräunlich; Durchsichtigkeit 0,770, Temp. 16°,25 C, spec. Gew. 1,0028, Geschmack schwach säuerlich, Geruch schwach prickelnd; Abdampfungsrückstand 5,7 Gr. Sonst wie die vorigen. *

	a.	*b.*	*c.*	*d.*
Kohlensäuregas	30,0100 Cub.″	32,9750 Cub.″	25,2520 Cub.″	11,0025 Cub.″
Stickgas	0,0285 „	0,0256 „	0,0288 „	0,0365 „
Sauerstoffgas	0,0046 „	— „	0,0025 „	0,0075 „

	a.	*b.*	*c.*	*d.*
Doppeltkohlens. Natron	9,7741 Gr.	28,0803	22,3235	0,01428 (Kali)
— Lithion	0,0004	0,0006	0,0006	—
— Strontian	0,0079	0,0082	0,0066	—
— Kalk	2,6678	2,8960	2,8734	3,7495
— Magnesia	2,5586	2,2913	1,5037	0,0717
— Eisenoxydul	0,1088	0,1103	0,0039	Spuren
— Manganoxydul	0,0032	0,0001	0,0002	—
Schwefels. Natron	0,2615	0,1373	0,2100	0,0025 (Kali)
Phosphors. Natron	0,2775	0,0506	0,1212	0,0003 (Kali)
— Lithion	0,0001	0,0002	0,0002	—
— Kalk	0,0004	0,0004	0,0003	Spuren
— Thonerde	0,0002	0,0004	0,0003	—
Kieselerde	0,2500	0,2610	0,2040	0,0020
Fluorcalcium	0,0016	0,0027	0,0018	—
Chlornatrium	17,2285	4,5574	4,4574	2,8230

* Der Säuerling von Marienfels und der sogen. Würker Brunnen sind ähnlich. Der letzte enthält in 16 Unzen 0,2683 Gr. kohlens. Eisenoxydul und 0,0002 kohlens. Baryt; seine Temp. ist 9°,75 C.

	a.	b.	c.	d.
Chlorkalium	0,2890 Gr.	0,0034	0,0050	0,0005
Bromnatrium	0,0001	—	—	—
Quells. Thonerde	—	—	—	0,1675
Summe der festen Theile	33,4250	38,3000	21,8130	6,9000
Davon auf die zweiten Kohlensäureatome	5,3247	12,7338	9,7096	1,1713

6) Schwalbach: *a*) Weinbrunnen: Farbe im auffallenden Lichte blassbläulich, im durchfallenden sehr blassgelblich; Durchsichtigkeit 0,915, Temp. 9°,625 C, spec. Gew. 1,001; schmeckt erfrischend säuerlich tintenhaft, riecht nach Kohlensäure, fühlt sich erfrischend, mässig weich an; perlt lebhaft, setzt einen hellockerfarbenen Sinter ab. Abdampfungsrückstand 6,93 Gran, weisslich.

b) Stahlbrunnen: Durchsichtigkeit 0,925, Temp. 7°,75 C, spec. Gew. 1,008, Abdampfungsrückstand 4,14 Gran, Sinter etwas dunkler, sonst wie *a*.

c) Paulinenbrunnen: fast ohne Farbe, Durchsichtigkeit 0,945, Temp. 9°,87 C, spec. Gewicht 1,001; Abdampfungsrückstand 7,29 Gran; sonst *a* sehr ähnlich.

d) Neubrunnen: Farbe bläulich, Durchsichtigkeit 0,910, Abdampfungsrückstand 3,92 Gr., sonst wie die vorigen.

e) Neubrunnen, trübe Quelle: Durchsichtigkeit 0,780, Temp. 9°,75, spec. Gew. 1,0012; Geschmack schwächer eisenartig, Anfühlen härter; Sinter weisslicher; Abdampfungsrückstand 3,86 Gr.

f) Ehebrunnen, mittlere Quelle: Farbe wie *a*; Durchsichtigkeit 0,92; Abdampfungsrückstand 5,56 Gr., sonst wie *a* und *d*.

g) Ehebrunnen, hintere Quelle: fast farblos; Durchsichtigkeit 0,94, Temp. wie *f*, spec. Gewicht 1,0009; Abdampfungsrückstand 4,81 Gr., sonst wie *b* und *f*.

Bestandtheile in 16 Unzen:	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.
Kohlensäuregas	27,85 Cub."	29,15 Cub."	39,58 Cub."	22,45 Cub."	21,80 Cub."	23,01 Cub."	24,42 Cub."
Stickgas	0,215 „	0,21 „	0,227 „	2,235 „	0,375 „	0,225 „	0,22 „
Doppeltkohlens. Natron	0,2823 Gr.	0,4019 Gr.	0,7137 Gr.	0,2775 Gr.	0,2537 Gr.	0,3172 Gr.	0,2622 Gr.
— Kali	0,0008	—	—	0,0003	0,0008	0,0002	0,0002
— Lithion	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002
— Strontian	0,00025	0,0001	0,0001	0,0001	—	0,0002	0,0004
— Kalk	3,0880	1,4450	3,5550	3,1730	3,3030	3,2890	2,6210
— Magnesia	5,7660	2,5600	4,1770	1,8730	1,8240	3,7590	3,4870
— Eisenoxydul	1,0542	1,0292	0,9016	0,8432	0,6810	0,8323	0,6270
— Manganoxydul	0,0005	0,0003	0,0001	0,0003	0,0003	0,0003	0,0001
Fluorcalcium	Spur	—	—	—	—	—	—
Chlornatrium	0,2600	0,3400	0,0350	0,0280	0,0200	0,2500	0,1800
Chlorkalium	0,0002	0,0015	0,0012	0,0001	0,0001	0,0003	0,0002
Jodnatrium	0,0001	0,0001	Spuren	—	—	Spuren	Spuren
Salzs. Kalk	0,1000	0,1100	0,2078	0,0012	0,0013	0,1002	0,0688
— Magnesia	0,1025	0,1000	0,0156	0,0015	0,0012	0,0925	0,0500
Thonerde mit Kieselerde	0,0001	0,0001	0,0001	Spuren	0,0001	0,0001	Spuren
Schwefels. Natron	0,2000	0,2250	0,0350	0,0015	0,0016	0,1253	0,0860
Phosphors. Natron	0,0001	0,0001	0,0001	0,0004	0,0004	0,0061	0,0001
— Thonerde	0,0001	0,0001	0,0001	0,0004	0,0003	0,0001	0,0001
Quells. Thonerde	Spuren	—	—	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001

(*Hufeland's Journ.* 1841. *Febr. p.* 67 — 104.)

Darstellung des Harnstoffs aus Blutlaugensalz, nach J. Liebig.

28 Theile vollkommen getrocknetes Blutlaugensalz werden mit 14 Th. Braunstein, beide aufs Feinste gepulvert, gemengt, das Gemenge auf einem ebenen Eisenbleche (nicht in einem Tiegel) von unten auf über Kohlenfeuer zum schwachen Rothglühen erhitzt, wo es sich von selbst entzündet und nach und nach verglimmt. Durch häufiges Umrühren hindert man das Zusammenbacken und befördert den Luftzutritt. Die verglimmte Masse wird nach dem Erkalten mit kaltem Wasser ausgelaugt und diese Flüssigkeit mit $20\frac{1}{2}$ Th. trockenem schwefelsauren Ammoniak, was man im Handel findet oder eigends zu diesem Zwecke durch Sättigen von Schwefelsäure mit kohlensaurem Ammoniak und Abdampfen zur Trockne darstellt, vermischt. Es ist zweckmässig, die erste starke Lauge, die man aus dem verglimmten Blutlaugensalz erhalten hat, bei Seite zu stellen, in dem letzten Waschwasser derselben das schwefelsaure Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur zu lösen und die concentrirte erste Lauge mit dieser Auflösung zu mischen. Es entsteht gewöhnlich sogleich ein starker Niederschlag von schwefelsaurem Kali, von dem man die Flüssigkeit durch Abgiessen trennt, sie wird sodann im Wasserbade oder an einem warmen Orte, mit der Vorsicht das Sieden zu vermeiden, abgedampft, wo sich fortwährend Krystallkrusten von schwefelsaurem Kali absetzen, von denen man, so lange es thunlich ist, die Flüssigkeit abgiesst. Die letztere wird nun ganz zur Trockne gebracht, und mit kochendem Weingeist von 80 — 90 p. c. behandelt, welcher den Harnstoff löst, der beim Erkalten und Verdunsten des Weingeistes auskrystallisirt, während die schwefelsauren Salze ungelöst zurückbleiben. Man erhält auf diese Weise von einem Pfunde Blutlaugensalz nahe an 4 Unzen vollkommen farblosen und schön krystallisirten Harnstoff.

Bei dem Verglimmen des mit Braunstein gemengten Blutlaugensalzes an der Luft entsteht leichtlösliches cyansaures Kali, was sich in kaltem Wasser ohne Zersetzung löst; das Erwärmen mit Wasser muss vermieden werden, indem es in diesem Fall bekanntlich in Ammoniak und doppelt kohlensaures Kali zersetzt wird. Wird das cyansaure Kali mit schwefelsaurem Ammoniak vermischt, so entsteht schwefelsaures Kali und cyansaures Ammoniak, was sich bei gelindem Erwärmen in Harnstoff verwandelt.

Der Sauerstoffgehalt des Braunsteins ist, wie man leicht bemerkt, bei weitem nicht hinreichend, um alles Cyan des Blutlaugensalzes in Cyansäure zu verwandeln, allein eine Vermehrung desselben verursacht den Nachtheil, dass sich ein Theil des gebildeten cyansauren Kali's in kohlensaures Kali verwandelt; es ist deshalb besser, den im Braunstein fehlenden Sauerstoff aus der Luft zutreten zu lassen. Versuche, um alles Cyan des Blutlaugensalzes

durch Zusatz der berechneten Menge von Braunstein und kohlensaurem Kali in Cyansäure zu verwandeln, haben kein günstigeres Resultat gegeben, als wie das Verglimmen desselben an der Luft, mit einer unzureichenden Menge Braunstein.

Es ereignet sich zuweilen, dass die Auflösung, welche das schwefelsaure Kali und den Harnstoff enthält, gelb gefärbt ist von Eisencyanidammonium oder -Kalium, was sich in dem Weingeist löst und die Krystalle des Harnstoffs gelb färbt; man scheidet es leicht davon durch Zusatz von etwas Eisenvitriolauflösung; nach der Trennung des gebildeten Berlinerblaues setzt man der Flüssigkeit kohlensaures Ammoniak zu, wodurch das überschüssig zugesetzte Eisensalz zerlegt und die Flüssigkeit klar und farblos wird; sie wird nachher abgedampft und, wie oben angegeben, behandelt. *(Ann. der Pharm. XXXVIII. p.* 108 — 110.)

Ueber Korksäure und Bernsteinsäure, von Bromeis.

Die durch Oxydation der Stearinsäure mittels Salpetersäure erhaltene Bernsteinsäure zeigt einige Abweichungen von der natürlichen, besonders weniger scharfe Reactionen. Der Verf. fand, dass dies von einem Gehalte an Korksäure herrühre, wenigstens verhielt sich eine absichtlich mit etwas Korksäure versetzte Bernsteinsäure eben so und krystallisirte nur in kleinen festen Körnern. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, Alkohol, Aether und Säuren lässt sich die Korksäure nicht vollständig von der Bernsteinsäure trennen. Freie Korksäure fällt essigsaures Bleioxyd, korksaures Natron giebt mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen fast unlöslichen Niederschlag; da aber die korksauren Salze nicht absolut unlöslich sind, ist auch so nur eine unvollkommene Trennung möglich. Dagegen geschieht die Trennung vollständig durch Sublimation, indem die Bernsteinsäure leichter und ganz unzersetzt, die Korksäure nicht ohne Zersetzung sublimirt. Man erhält daher diese künstliche Bernsteinsäure am einfachsten auf die Weise, dass man die rohe salpetersaure Lauge bei mässiger Wärme so weit als möglich abdunstet, dann mit Wasser von 20 bis 30° C. übergiesst, gut umrührt und längere Zeit stehen lässt. Hierbei setzt sich eine grosse Menge eines noch unvollständig zersetzten, in der Salpetersäure löslichen Oels ab. Diese klare, sehr saure und concentrirte Lösung dampft man wieder ein, und übergiesst sie von Neuem mit viel lauwarmem Wasser, wobei noch eine kleine Menge des erwähnten Oels sich abscheidet. Die Lösung, welche nun fast ganz frei von Salpetersäure ist, dampft man wieder bei gelinder Wärme bis zum anfangenden Krystallisiren ein. Nach dem Erkalten erhält man eine fast feste, aus

einzelnen Körnern bestehende, weisse Masse, die man durch gelindes Pressen zwischen Löschpapier von der letzten Menge Mutterlauge befreit und hierauf scharf austrocknet. Diese Masse bringt man dann in eine gewöhnliche Bouteille, oder besser in einen Kolben mit langem Hals, welchen man im Sandbade gelinde erhitzt. Die Bernsteinsäure sublimirt hierbei, wie schon erwähnt, zuerst und setzt sich in dem obern Theil des Gefässes in feinen durchsichtigen federförmigen Krystallen an. Durch nochmaliges Sublimiren dieser so erhaltenen Säure erhält man sie von solcher Klarheit und absoluter Reinheit, wie sie auf keinem andern Wege zu erhalten ist; indem die aus Bernstein bereitete Säure stets noch durch geringe Mengen eines eigenthümlichen Oels verunreinigt ist. Diese so dargestellte Säure krystallisirt, in Wasser aufgelöst, nicht mehr in runden Körnern, sondern in grossen regelmässigen tafelförmigen Krystallen. Die Analyse zeigte die vollkommenste Uebereinstimmung mit der Formel $C_4\ H_6\ O_4$.

Es könnte scheinen, als ob in vorliegendem Falle die Bernsteinsäure als Oxydationsprodukt der Korksäure anzusehen sei, wofür auch der Umstand spricht, dass bei Erhitzung von Korksäure mit Aetzkali und Wasser Wasserstoff entweicht. Aber wiederholte Versuche bestätigten die gänzliche Unzersetzbarkeit der Korksäure durch concentrirte und verdünnte Salpetersäure. Beide Säuren entstehen also neben einander. *(Ann. der Chem. und Pharm. XXXVII. p.* 292 — 296.)

Ueber Terpentinsäure, von Bromeis.

Um zu sehen, ob nicht dem Bernstein noch näher verwandte Körper, als die Fette, durch Oxydation noch leichter in Bernsteinsäure zu verwandeln seien, behandelte man Colophon und Terpentinöl längere Zeit mit kochender Salpetersäure. Hierbei trat eine lebhafte Einwirkung ein, welche bei dem Terpentinöl so heftig war, dass, obgleich vom Feuer entfernt, die Mischung von Terpentinöl und Salpetersäure aus dem Kolben herausgeschleudert wurde. Viel ruhiger und langsamer war die Einwirkung der Säure auf das Colophonium. Nach mehrern Tagen verschwand dieses, wie auch das Terpentinöl, vollkommen, und es entstand eine klare Lösung, die beim Zusatz von viel Wasser sich trübte und eine Menge gelöst gewesenes, aber vollständig zersetztes Harz niederschlug. Nach dem Abdampfen der klaren Lösung und Wiederauflösen in kaltem Wasser, blieb wieder eine geringe Menge Harz ungelöst. Diese fast salpetersäurefreie und wasserhelle Lösung besitzt einen scharf sauren, hintennach intensiv bittern Geschmack. Abgedampft bildet sie einen gelblichen Syrup, der zuletzt zu einer bräunlichen spröden Masse eintrocknet.

Ueberlässt man die so erhaltene und zu einem dünnen Syrup eingedampfte Lösung des Terpentinöls in der Kälte sich selbst, so findet man sie nach einigen Wochen ganz mit kleinen regelmässigen Krystallen angefüllt, die man leicht durch Abfiltriren, Abspülen mit wenig kaltem Wasser und Trocknen auf Löschpapier rein erhält. Die Krystalle sind ziemlich regelmässig, ihre Seitenflächen zeigen einen ausserordentlichen Glanz, unter der Loupe erscheinen sie meist als vierseitige Prismen mit schiefer Endfläche. In der Hitze ist diese Substanz ziemlich schwer schmelzbar, raucht etwas, ohne zu sublimiren, und zersetzt sich unter geringem Aufblähen. Wesentlicher unterscheidet sie sich noch von den bisher betrachteten, wie von vielen andern organischen Säuren dadurch, dass sie den Bleiessig, wie die Auflösung ihres neutralen Ammoniaksalzes die Auflösungen von Chlorcalcium, Bleizucker und salpetersaurem Silberoxyd nicht fällt.

Bei 100° besteht sie aus:

C	53,95	14	1070,09	53,66
H	6,76	20	124,79	6,22
O	39,29	8	800,00	40,12
	100,00		1994,88	100,00

Das Silbersalz erhält man sehr leicht durch Zersetzung des Ammoniaksalzes mit einem geringen Ueberschuss von salpeters. Silberoxyd, weiteres Eindampfen und langsames Erkalten der neutralen Lösung, in schönen seidenglänzenden, büschelförmigen Krystallen. Es ist in warmem W. viel löslicher, als in kaltem, auch verträgt es eine ziemlich hohe Temp., ohne sich zu zersetzen. Langsam erhitzt, bläht es sich weder auf, noch schmilzt es, sondern hinterlässt das metallische Silber genau in der Gestalt des angewandten Salzes. Das bei 100° getrocknete Salz enthält 44,22 p. c. Ag O.

Hieraus ergiebt sich für die Zusammensetzung der Terpentins. die Formel: $C_{14} H_{18} O_7 + aq.$, wonach die proc. Zusammensetzg. der hypothetisch-wasserfr. Säure folgende ist:

C	14	1070,09	56,85
H	18	112,31	5,97
O	7	700,00	37,18
		1882,40	100,00

Um zu erfahren, ob sich die Harze und flüchtigen Oele bei der Einwirkung der Salpetersäure durch ihr Verhalten mehr den fetten Oelen oder mehr den siccativen Oelen und andern organ. Körpern, als Zucker, Holz u. s. w. anschlössen, prüfte man die erhaltene Lösung des Terpentinöls, wie des Colophoniums auf Oxalsäure, wovon sich doch merkwürdiger Weise keine Spur gebildet hatte. *(Ann. der Chem. u. Pharm. XXXVII. p.* 297 — 299.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



19. Juni 1841. №. 26.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber Catechin (Catechusäure) und Brenzcatechin (Brenzcatechusäure), nach Wackenroder, Zwenger und Hagen.

Das Catechin oder die Catechusäure ist abermals der Gegenstand dreier Arbeiten gewesen, von denen die erstere, von Wackenroder, nur die bereits im Centralbl. 1839 S. 623 ff. begonnene Charakteristik weiter ausführt, die zweite von Zwenger neben der Charakteristik, die mit der Wackenroder'schen so ziemlich übereinstimmt, auch die Zusammensetzung berücksichtigt, die letzte, von Hagen, endlich es nur mit der Zusammensetzung zu thun hat. Beide Analytiker bestätigen die Svanberg'schen Analysen nicht, aber sie weichen untereinander ziemlich ab, wie man aus folgender Zusammenstellung sieht:

	Svanberg.	Zwenger.	Hagen.
Im Vacuo getrocknete Säure	$C_{15} H_{12} O_6$	—	$C_{14} H_{18} O_9$
bei 100° „ —	—	$C_{20} H_{20} O_9$	$C_{14} H_{14} O_7$
geschmolzene Säure	—	$C_{20} H_{18} O_8$	—
an Bleioxyd gebundene Säure	—	—	$C_{14} H_{12} O_6$

Es scheint daher, als ob der analytische Theil der Arbeit noch einer Revision bedürfe.

1) Ueber die Reactionen der Catechusäure, von Wackenroder. Die verwendete Säure war auf die a. a. O. beschriebene Weise dargestellt und zeigte die dort angegebenen äussern Eigenschaften. Sie schmilzt bei sehr gelinder Erhitzung im Platinlöffel ohne Wasserverlust zu einer

farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer amorphen, wasserklaren, rissigen, harten und spröden Masse erstarrt. Wird die Erhitzung weiter fortgesetzt, so wird die Säure sehr leicht gelb und braun, indem zugleich Gas entwickelt wird. Sie erstarrt nun zu einer bräunlichen, blasigen Masse. Bei längerer Erhitzung wird sie dunkelbraun und schwarz, bläht sich stark auf und giebt weisse, nur wenig brenzlich oder scharf riechende Dämpfe aus. Sie hinterlässt eine grosse Menge schwammiger, glänzender, äusserst schwierig, aber vollständig verbrennender Kohle. — Wird sie rasch und stark erhitzt, so ist die vorangehende Schmelzung zu einer farblosen Flüssigkeit kaum zu bemerken. Sie färbt sich vielmehr sogleich braun und schwarz, bläht sich sehr stark auf, ähnlich der kalihaltigen Aepfelsäure, und entwickelt weisse, nicht stark brenzlich riechende Dämpfe, die mit gelber, etwas russender Flamme verbrennen, aber nicht sehr leicht entflammen. Die hinterbleibende Kohle ist voluminös und glänzend, und kann nur äusserst langsam vollständig verbrannt werden.

Bei ganz gelindem Erhitzen in der unten verschlossenen, knieförmig gebogenen Glasröhre schmilzt die trockene Catechusäure theilweise, ohne sich dabei zu färben. Noch vor dem vollständigen Schmelzen färbt sie sich roth, entwickelt dann viel Gas und etwas Wasser, welches neutral reagirt. Sie erscheint jetzt sehr blasig und erstarrt beim Erkalten zu einer gelbröthlichen, rissigen Masse. Erhitzt man sie länger, so färbt sie sich unter starkem Aufblähen braun und schwarz und giebt weisse Dämpfe aus, die sich zu einem farblosen, ölartigen, sauren Destillat verdichten. Setzt man die Erhitzung fort, so wird unter sehr starkem Aufblähen des Rückstandes noch mehr von dem sauren Destillat erzeugt, das aber von brenzlichem Oel schwach braun gefärbt erscheint. Es hinterbleibt viel Kohle.

Das saure Destillat ist Brenzcatechusäure. Es krystallisirt langsam, aber völlig zu einer blättrigen Masse oder in einzelnen, platten Prismen. Die krystallisirte Brenzcatechusäure schmilzt sehr leicht und erstarrt wieder krystallinisch; ohne jedoch ganz zu verhärten, und verflüchtigt sich bei stärkerer Erhitzung fast ohne alle Verkohlung in scharfen Dämpfen. Sie röthet stark das Lackmuspapier und löst sich leicht in Wasser auf, verursacht aber anfänglich eine weisse Trübung. Die wässrige Lösung giebt mit Kalkwasser sogleich eine gelbe und dann rothe Flüssigkeit, aus welcher sich später ein braunrother Niederschlag absetzt; giebt mit Natron und Ammoniak sogleich rothbraune Flüssigkeiten, aus denen durch Salzsäure braune Flocken gefällt werden; reagirt auf Eisensalze, wie die Catechusäure selbst; giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen schmutzig grünen Niederschlag, der beim Hinzufügen von Salzsäure eine grosse Menge von Quecksilberchlorür liefert.

Die trockene Catechusäure bildet mit wenigem kalten Wasser sogleich einen aufgequollenen Brei, löst sich aber nur in 1133 Theilen Wasser von 17° auf. Von nur lauwarmem Wasser wird sie reichlich und schon von 3 bis 4 Th. kochendem Wasser aufgelöst. Aus der heiss gesättigten Auflösung kann sie durch kaltes Wasser grösstentheils, indessen nur allmählig wieder gefällt werden. Lässt man die heisse Lösung, besonders wenn sie nicht völlig gesättigt war, ruhig stehen, so scheidet sich doch erst nach längerer Zeit der Ueberschuss der Säure in Nadeln ab. — Die noch etwas warme, einen Ueberschuss der Säure enthaltende Lösung reagirt deutlich sauer; nach völligem Erkalten derselben ist aber diese Reaction nicht mehr wahrzunehmen. — Die wässrige Lösung ist farblos. Lässt man die erkaltete Lösung einige Stunden in Berührung mit der Luft, so färbt sie sich citronengelb, und erst nach langer Zeit braungelb, indem zugleich ein starker Byssus darin entsteht. Dunkelbraun und trübe wird sie aber nur dann, wenn die Säure nicht völlig rein war von Salzbasen, namentlich von Kalk. — Bei langsamem Verdampfen hinterlässt die Lösung die Catechusäure als ein weisses, stellenweise gelbliches, undeutlich krystallinisches Pulver. Geschieht das Verdampfen aber mit Hülfe einer nur mässigen Wärme, so hinterbleibt eine bräunliche, gummiähnliche Substanz, die sich in kaltem W. leicht wieder auflöst und noch dieselben Reactionen auf die Eisensalze zeigt, wie die krystallisirte Catechusäure.

Sie löst sich in 5 bis 6 Th. kaltem, in 2 bis 3 Th. heissem Alkohol farblos auf. Beim Verdampfen der Auflösung an der Luft hinterbleibt weisse und nur stellenweise schwach gelblich gefärbte Catechusäure, an welcher nur schwierig eine krystallinische Beschaffenheit zu erkennen ist. Die Lösung in Weingeist von 84 p. c. ist ziemlich unveränderlich an der Luft und färbt sich nur bei langem Stehen ein wenig grünlich-gelb. — Es werden 120 Th. kalter und 7 bis 8 Theile heisser Aether zur Auflösung der Catechusäure erfordert.

Von concentrirter Schwefelsäure wird sie in der Kälte mit weingelber Farbe aufgelöst. Beim Erwärmen wird die Auflösung schön und intensiv purpurroth, und bei starker Erhitzung dunkelpurpurroth gefärbt. Hinzugefügtes Wasser bewirkt keine Fällung. Die rothe Auflösung wird bei fortgesetztem Erhitzen schwarz und giebt dann mit Wasser einen schwarzen Niederschlag von Huminsäure, gerade so, wie es mit denselben Auflösungen anderer organischer Säuren der Fall ist.

Mässig concentrirte Salpetersäure löst die Catechusäure schon in der Kälte und rasch in der Wärme auf, mit gelbrother Farbe, die bei Verdünnung der Auflösung rein gelb wird. In der Flüssigkeit ist Oxalsäure enthalten.

26 *

Die wässrige Lösung der Catechusäure wird von Chlor sogleich stark weingelb gefärbt. Bald aber tritt völlige Entfärbung ein und die Catechus- ist dann vollständig zerstört.

Mässig concentrirte Salzsäure verändert die Catechusäure nicht. Wird Wasser oder Salmiaklösung hinzugefügt, so löst sie sich aber reichlicher auf, als in kaltem reinen Wasser.

Die Catechusäure ist eine sehr schwache Säure von ganz geringer Sättigungscapacität. Die catechusauren Salze der Alkalien, alkalischen Erden und meisten Metalloxyde sind in Wasser, die übrigen in Essigsäure leicht auflöslich, wenn nicht die Catechusäure in den Salzen schon eine Veränderung erfahren hatte. Denn im aufgelösten oder auch nur feuchten Zustande färben sich bei Zutritt von Sauerstoff alle catechusauren Salze und die mit starken Salzbasen sehr bald, gelb, roth, braunroth, bis dunkelbraun, indem die Catechusäure in Japonsäure oder Rubinsäure, oder auch nur in Ulmins. oder Huminsäure verwandelt wird. Die leicht desoxydirbaren Metalloxyde, wie Eisenoxyd und Quecksilberoxyd, scheinen nur als Oxydoxydule mit der Catechusäure verbindbar zu sein, während die leicht reducirbaren, wie Silberoxyd, von der Säure ganz zu Metall reducirt werden.

Catechusaures Ammoniak. Wenn trockene krystallisirte Catechusäure bei 20° auch lange mit feuchtem Ammoniakgas in Berührung bleibt, so verändert sie sich dennoch nicht und wird nur dann, wenn zugleich atmosphärische Luft mit dem Gase gemengt ist, höchstens auf der Oberfläche ganz wenig röthlich-braun. Tritt aber eine grosse Menge Wassergas noch hinzu, oder besser, ist die Catechusäure mit Wasser zu einem Brei angerührt, so zerfliesst sie in dem Ammoniakgase schnell zu einer farblosen Flüssigkeit. Wird diese schnell verdampft, z. B. in dünner Lage auf einer Glastafel im luftleeren Raume oder selbst auch an der Luft, so hinterbleibt das catechusaure Ammoniak als eine farblose, durchsichtige, gummiartige, durchaus amorphe Masse. Erfolgt die Verdampfung aber langsam an der Luft oder in lufthaltigem Ammoniakgas, so wird die Flüssigkeit roth und braunroth, und hinterlässt als festen Rückstand eine dunkelbraunrothe, durchsichtige und hygroscopische Substanz, welche vielleicht japonsaures Ammoniak ist. — Sättigt man die concentrirte, aber nur noch lauwarme, wässrige Lösung der Catechusäure genau mit Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit beim Stehen an der Luft allmählig ziemlich stark braunroth, setzt aber zugleich Catechusäure in Nadeln ab. Hieraus folgt, dass nur eine basische Verbindung mit Ammoniak existiren kann. — Die trockene Säure wird sehr leicht und reichlich und ohne Färbung der Flüssigkeit von concentrirtem Ammoniak, welches im Ueberschuss hinzugefügt worden, aufgelöst. Starke Salzsäure fällt aus dieser Auflösung, besonders wenn sie umgerührt wird,

allmählig die Catechusäure in krystallinischer Form und von weisser Farbe. Bleibt die ammoniakalische Auflösung der Luft ausgesetzt, so färbt sie sich nicht sogleich, aber doch nach einiger Zeit gelb, später gelbbraun, und nun giebt sie auf Zusatz von Salzsäure einen starken, flockigen, gelbbraunen N., welcher wahrscheinlich Ulminsäure ist oder auch Japonsäure.

Catechusaures Kali. Von ätzendem Kali wird die Catechusäure farblos aufgelöst und durch Salzsäure, aber nicht durch Essigsäure wieder niedergeschlagen. Ein Ueberschuss der Salzsäure löst die gefällte Catechus. aber grösstentheils wieder auf. Bleibt die farblose alkalische Auflösung der Luft ausgesetzt, so wird sie roth und zuletzt schwarz, und Salzsäure schlägt alsdann schwarze Flocken daraus nieder, welche man für Japonsäure hält. — Wenn man kohlensaures Kali zur Auflösung der Catechusäure anwendet, so soll die an der Luft sich färbende Auflösung nur Rubinsäure enthalten.

Catechusaures Natron. Vermischt man die mit Wasser zu einem Brei angerührte Catechusäure mit Aetznatron bis zur stark alkalischen Reaction, so entsteht keine klare Auflösung. Trocknet man das Gemisch im luftleeren Raume über Schwefelsäure ein, so hinterbleibt eine gelbliche, rissige, gummiähnliche Masse, in welcher sich die überschüssige Catechusäure mit weisser Farbe ausgesondert befindet. — Wendet man eine grössere Menge von Aetznatron an, so löst sich die Säure in der Kälte farblos auf und kann durch Salzsäure wieder gefällt werden. Beim Stehen an der Luft wird die alkalische Auflösung sehr bald gelb und gelbbraun. Sie bleibt dann beim Vermischen mit überschüssiger Salzsäure klar und färbt sich nur grünlichgelb; erst nach längerer Zeit setzen sich einige wenige graubraune Flocken daraus ab. Verdunstet die alkalische Auflösung auf einer Glastafel an der Luft, so hinterbleibt ein rothbrauner, amorpher Rückstand. — Die warme gesättigte Lösung der Catechusäure im Wasser nimmt schon von sehr wenig Natron eine alkalische Reaction an. Wird die farblose Flüssigkeit im luftleeren Raume verdampft, so hinterbleibt ein schwach gelblicher, gummiähnlicher Rückstand, in welchem sich freie Catechusäure auskrystallisirt befindet. Letztere bleibt beim Aufgiessen von kaltem Wasser zurück, während sich das alkalisch reagirende catechusaure Natron auflöst.

Die wässrige Lösung der Catechusäure, und zwar die in mässiger Wärme gesättigte und dann nicht ganz bis zu mittlerer Lufttemperatur erkaltete Lösung verhält sich gegen Reagentien sehr ausgezeichnet, jedoch in mancher Hinsicht der Gallussäure und Eichengerbsäure, so wie auch der Huminsäure analog. Sie wird:

a) Durch Barytwasser nicht getrübt, aber die farblose Flüssigkeit färbt sich schnell gelb und giebt späterhin einen braunen Niederschlag.

b) Kalkwasser verhält sich gegen dieselbe ganz eben so.

c) Chlorcalcium giebt damit keine Trübung.

d) Neutrales essigsaures Bleioxyd giebt damit einen weissen, flockigen Niederschlag, der in Wasser auflöslich ist. Auch im Uebermass des Fällungsmittels ist derselbe auflöslich; beim Stehen der Auflösung bildet sich aber ein bräunlicher Niederschlag.

e) Basisches essigsaures Bleioxyd bringt einen starken, weissen Niederschlag hervor, der sich in Essigsäure leicht und farblos auflöst. Im Uebermass des Fällungsmittels und in Wasser ist er unauflöslich, färbt sich aber beim Stehen langsam gelb und späterhin auch braunroth.

f) Salpetersaures Quecksilberoxydul erregt allmählig einen gelblichgrauen Niederschlag, worin reducirtes Quecksilber enthalten ist. Von Salpetersäure wird er langsam aufgelöst mit rother Färbung der Flüssigkeit.

g) Salpetersaures Quecksilberoxyd bewirkt einen copiösen, flockigen N. von weisser, ins Röthliche geneigter Farbe. Von einem Uebermass des Fällungsmittels und von Wasser wird er nicht aufgelöst. Essigsäure dagegen giebt damit eine gelbliche Auflösung, aus welcher Salzsäure oder Chlornatrium ziemlich viel Quecksilberchlorür niederschlagen.

h) Quecksilberchlorid macht die Auflösung weiss opalisirend. Auf Zusatz von Salzsäure oder Chlornatrium wird die Flüssigkeit aber völlig klar.

i) Salpetersaures Silberoxyd wird beim Vermischen mit einer nur mässig starken Auflösung der Catechusäure sogleich mit schwarzer Farbe zu Silber reducirt. Ist die Auflösung der Säure aber verdünnt, so erfolgt, wenn man keine Wärme anwendet, die Reduction nur langsam; das reducirte Metall erscheint grau und überzieht das Probirglas als eine glänzende Decke. Die Flüssigkeit färbt sich immer gelblich.

k) Goldchlorid wird, selbst bei starker Verdünnung, in der Kälte schon zu Gold mit braunrother Farbe reducirt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei roth, verliert aber später diese Farbe und wird farblos.

l) Zweifach chromsaures Kali giebt mit Catechusäure und mit catechusauren Alkalien eine gelbe Flüssigkeit, und dann bald einen starken gelbbraunen Niederschlag, welcher sich weder in Kali, noch in Salzsäure auflöst, selbst wenn man die Flüssigkeit eine Zeit lang kocht.

m) Eine mässig starke, klare Leimlösung aus Hausenblase wird durch die wässrige Lösung der Catechusäure nicht getrübt. Bleibt die Flüssigkeit aber längere Zeit an der Luft stehen, so färbt sie sich gelb und fängt dann an, trübe zu werden. Eben so, wenn man eine durch Aufbewahren braungelb gewordene Lösung der Catechusäure anwendet, oder noch mehr, wenn man die durch Verdampfen ihrer farblosen Auflösung bis zur Trockne und

durch Wiederauflösen in Wasser veränderte Catechusäure benutzt, wird der Leim sogleich in ziemlich starken, grauweissen Flocken gefällt. Diese Fällung wird verursacht durch die aus der Catechusäure entstandene Humins. (oder vielleicht Ulminsäure).

Die wässrige Auflösung der catechusauren Alkalien von mittlerer Concentration, welche man mit einem kleinen Ueberschuss von Catechusäure digerirt hat, zeigt folgendes Verhalten gegen die gewöhnlichen Fällungsmittel:

1) Chlorbaryum bringt keine Trübung darin hervor. Setzt man Ammoniak hinzu, so wird die Flüssigkeit gelb gefärbt und giebt erst nach längerem Stehen einen braunrothen Niederschlag.

2) Chlorcalcium verhält sich eben so, nur ist der braunrothe Niederschlag stärker.

3) Neutrales essigsaures Bleioxyd bewirkt einen copiösen, flockigen, weissen Niederschlag, der sich in Wasser und im Uebermass des Fällungsmittels wieder auflöst. Aus der Auflösung fallen bei längerem Stehen graubraune Flocken nieder.

4) Salpetersaures Quecksilberoxydul erregt einen grauen bis gelblichgrauen Niederschlag, worin sich reducirtes Quecksilber befindet. Der Niederschlag verschwindet langsam in hinzugefügter Salpetersäure, wobei sich die Flüssigkeit röthet.

5) Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt einen reichlichen, weissen, ins Röthliche geneigten Niederschlag, der sich im Uebermass und in Wasser nicht auflöst. Essigsäure löst ihn dagegen auf, auch Salzsäure oder Chlornatrium, wobei sich aber eine grosse Menge von Quecksilberchlorür abscheidet.

6) Salpetersaures Silberoxyd bewirkt einen schwarzen Niederschlag von reducirtem Silber, welcher daher unauflöslich ist in Ammoniak und in verdünnter kalter Salpetersäure. Beim Erhitzen mit Salpetersäure löst er sich aber auf mit rother Färbung der Flüssigkeit.

7) Schwefelsaures Kupferoxyd trübt die Auflösung nicht, färbt sie aber schön grün. Bei längerem Stehen bildet sich ein geringer, grünlich-brauner Niederschlag, der sogleich entsteht, wenn das catechusaure Alkali im Ueberschuss vorhanden ist.

8) Schwefelsaures Zinkoxyd verändert die Auflösung nicht.

9) Zinnchlorür giebt mit Catechusäure keine Fällung; mit catechusaurem Natron aber einen weissen, im Uebermass des Zinnchlorürs auflöslichen Niederschlag.

10) Wässrige Gypslösung erleidet durch catechusaures Natron keine Trübung, auch nicht, wenn noch Ammoniak hinzugefügt wird. Bei längerem

Stehen an der Luft färbt sich jedoch die Flüssigkeit, und es bildet sich ein geringer rothbrauner Niederschlag.

Das Verhalten zu Eisensalzen ist a. a. O. bereits ausführlich abgehandelt worden. *(Ann. der Chem. u. Pharm. XXXVII. p.* 306—320.)

2) Const. Zwenger über Catechin und Brenzcatechin. Darstellung der Catechins. Sehr fein gepulvertes Catechu bringt man auf einen Trichter und lässt ununterbrochen so lange Wasser hindurch laufen, bis das abfliessende Wasser nur noch schwach sauer reagirt und wenig gefärbt erscheint. Im Anfang ist es jedoch nothwendig, das Catechu im Filtrum selbst mitunter umzurühren, weil sich sonst Ballen bilden, die im Innern nicht vom Wasser benetzt werden. Das so ausgewaschene Catechu löst man in kochendem Alkohol und filtrirt, dampft sodann das Filtrat auf ungefähr ein Drittel des früheren Volumens ein, worauf die ganze Masse nach einiger Zeit zu einem gelbbraunen Brei erstarrt. Den Weingeist abzudestilliren, ist nicht rathsam, weil die Masse so stösst, dass die Destillation mit der grössten Schwierigkeit verbunden ist. Der gelbbraune Brei wird stark zwischen Leinwand gepresst, in kochendem Wasser gelöst und filtrirt, woraus das Catechin beim Erkalten schon ziemlich weiss sich niederschlägt; man filtrirt es ab, löst es wiederum in kochendem Wasser und fällt es daraus mit essigsaurem Bleioxyd, man erhält einen schwach gelb gefärbten Niederschlag von Catechin-Bleioxyd, der schnell und gut ausgewaschen in einem Kolben mit dem dreifachen Volumen Wasser übergossen und bei einer Temp. von 60 — 80° C. durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Noch warm filtrirt, setzt sich daraus das Catechin vollkommen weiss ab, man filtrirt und löst es abermals in kochendem Wasser, erhitzt es einige Zeit damit, um allen Schwefelwasserstoff zu verjagen, filtrirt, presst sodann das aus dieser Lösung sich abscheidende Catechin zwischen Fliesspapier stark aus und trocknet es nun entweder über Schwefelsäure im luftleeren Raume, oder auch, nachdem man durch Einwickeln in Filtern den Luftwechsel einigermassen gehindert hat, im Wasserbade.

Das so dargestellte Catechin bildet vollkommen weisse, schwach seidenglänzende blättrige Stücke, ohne eine Spur von Krystallisation; jedoch kann es auch krystallisirt erhalten werden, wenn man eine geringe Menge einer heiss gesättigten Auflösung des Catechins in Alkohol oder Wasser langsam erkalten lässt, man erhält dann zuweilen Büschel ganz feiner, an beiden Enden zugespitzter Nadeln.

Es schmilzt bei 217° C., entwickelt bei höherer Temperatur, unter sehr starkem Aufblähen, entzündliche Dämpfe von eigenthümlich durchdringendem Geruch, den Manche mit verbranntem Horn vergleichen, und hinterlässt eine

voluminöse glänzende Kohle, die sehr schwer aber ohne Rückstand verbrennt. Catechin schmeckt bitter, etwas adstringirend, ist in kaltem Wasser schwer, leichter in Alkohol löslich, in kochendem Wasser und Alkohol löst es sich mit grosser Leichtigkeit, beim Erkalten fällt es grösstentheils daraus wieder nieder, in Aether ist es schwerer löslich. Die Auflösungen sind farblos und reagiren nicht auf Lackmuspapier.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Catechin unter theilweiser Zersetzung zu einer gelbbraunen Flüssigkeit auf, Wasser schlägt es daraus röthlich-braun gefärbt wieder nieder, von verdünnter Schwefelsäure wird es beim Erwärmen ohne irgend eine Veränderung aufgelöst. Salzsäure löst es beim Erwärmen auf, beim Erkalten setzt es sich daraus wieder unverändert ab. Salpetersäure zersetzt es sehr langsam und löst es nach und nach, unter Entwickelung von salpetriger Säure, zu einer gelbrothen Flüssigkeit auf. Von Essigsäure wird es mit grosser Leichtigkeit gelöst; dampft man diese Lösung ein, so erhält man eine etwas gelblich gefärbte Masse, die die Essigsäure mit grosser Hartnäckigkeit zurückhält, beim Schmelzen jedoch entweicht sie vollkommen.

Bringt man Catechin mit wässrigen Alkalien unter Zutritt von Luft in Berührung, so fängt es sobald an, sich unter Absorption von Sauerstoff zu zersetzen; es färbt sich roth, dann schwarz. Dabei bildet sich bekanntlich Japonsäure.

Trocknes Ammoniakgas wird von Catechin, ohne eine äussere Veränderung zu erleiden, augenblicklich absorbirt, diese Verbindung hat jedoch keinen Bestand, unter der Luftpumpe sowohl, wie beim Schmelzen verliert es alles Ammoniak.

Catechin treibt die Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien nicht aus, selbst nicht beim Kochen, es wird jedoch verändert, färbt sich roth und trocknet beim Verdunsten, ohne Mithülfe von Wärme, zu einer unkrystallinischen Masse ein; dabei bildet sich bekanntlich Rubinsäure.

Wendet man jedoch beim Verdunsten Wärme an, so schwärzt sich die Auflösung allmählig, und man erhält statt des rubinsauren, japonsaures Kali.

Catechin ist ohne Reaction auf essigsauren Kalk und Baryt. Mit essigsaurem Bleioxyd erhält man einen voluminösen weissen Niederschlag. Mit essigsaurem Kupferoxyd färbt es sich augenblicklich braun, worauf sich bald ein schwarzbrauner Niederschlag absetzt. Mit Eisenchlorid erhält man eine stark dunkelgrüne Färbung; nach und nach bildet sich ein dunkelbrauner N. Mit verdünntem Eisenchlorid erhält man eine intensiv grüne Färbung, nach längerem Stehen jedoch entfärbt sich die Flüssigkeit und es bildet sich ein brauner flockiger Niederschlag. Die Reaction des Catechins auf Eisenoxydsalze ist so empfindlich, dass sie das Kaliumeisencyanür noch um etwas übertrifft. Schwefelsaures Eisenoxydul zeigt im Anfang gar keine Reaction,

später jedoch färbt sich die Flüssigkeit grün und setzt zuletzt einen schwarzen Niederschlag ab. Salpetersaures Silberoxyd zeigt sogleich keine Reaction, allmählig bildet sich jedoch ein brauner Niederschlag mit theilweis reducirtem Silber; ist die Auflösung warm, so tritt diese Reaction augenblicklich ein. Mit Goldchlorid erhält man eine dunkelrothe Färbung, worauf sich bald ein brauner Niederschlag absetzt. Platinchlorid zeigt im Anfang keine Reaction, nach kurzer Zeit bildet sich jedoch ein weissgelber Niederschlag. Leimsolution wird nicht gefällt.

Die Verbindungen des Catechins mit Basen haben keinen Bestand, sie zersetzen sich alsbald in Berührung mit der Luft.

Die vom Verf. mit bei 100° getrocknetem Catechin angestellten Analysen gaben folgende Resultate:

C	59,489	59,388	59,495	20	=	1528,8	59,87
H	4,806	5,111	5,276	20	=	124,8	4,89
O	35,705	35,501	35,229	9	=	900,0	35,24
	100,000	100,000	100,000			2553,6	100,00

Schmilzt man vorsichtig Catechin — was am besten dadurch geschieht, dass man fein gepulvertes Catechin dünn auf eine Glasplatte streut und dieselbe bis zur betreffenden Temperatur erhitzt — so entweicht Wasser, und man erhält eine halb durchsichtige, etwas gelblich gefärbte, spröde Masse, die, mit Wasser übergossen, nach kurzer Zeit mit demselben sich vereinigt und wieder das vollkommen weisse, voluminöse Hydrat bildet.

Das geschmolzene Catechin wurde ebenfalls mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

C	62,021	62,242	62,383	20	=	1528,80	62,627
H	4,841	4,874	4,785	18	=	112,31	4,600
O	33,138	32,884	32,832	8	=	800,00	32,773
	100,000	100,000	100,000			2441,11	100,000

Catechin verliert mithin beim Schmelzen 1 Atom Wasser.

Dieser Wasserverlust wurde auch auf directem Wege bestimmt.

Alle angeführten Versuche wurden mit Catechu vorgenommen, welches aus *Uncaria sive Nauclea gambir* gewonnen wird; es kommt diese Sorte im Handel gewöhnlich in viereckigen Stücken von gelbbrauner, im Innern hellgelber Farbe vor.

Brenzcatechin. Wird Catechin in einer Retorte, deren Hals in eine Vorlage mündet, die mit kaltem Wasser umgeben ist, rasch über den Schmelzpunkt erhitzt, so entweicht Wasser und es entwickeln sich schwere weisse Dämpfe, nebst Gasen, die grösstentheils aus Kohlensäure und Kohlenoxyd bestehen, und eine mehr oder weniger braun gefärbte, sauer reagirende Flüssigkeit sammelt sich in der Vorlage.

Da das Catechin beim Erhitzen sich sehr bläht, so darf man kaum mehr als ein Viertel des Volumens der Retorte anfüllen, weil sonst das Uebersteigen kaum zu vermeiden sein wird.

Im Anfang der Destillation geht weniger Brenzcatechin und mehr fremde Stoffe über, zuletzt aber, wenn man die Temperatur steigert, erhält man das Brenzcatechin in ziemlich concentrirtem Zustande. In der Retorte selbst bleibt eine blasige metallglänzende Kohle zurück.

Das Destillat dampft man bei einer Temperatur von ungefähr 25 bis 30° C. so lange ein, bis sich an der Oberfläche Krystallbildungen zeigen; beim Erkalten erstarrt dann gewöhnlich das Ganze zu einer schwarzbraunen Krystallmasse. Beim Abdampfen selbst wird die Flüssigkeit immer dunkler, indem das brenzliche Oel sich grösstentheils durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft in ein schwarzes Harz verwandelt, das durch Abfiltriren entfernt werden muss. Die schwarze Krystallmasse wird durch Sublimation gereinigt; am besten geschieht dies, da man es meistens mit kleineren Mengen zu thun hat, in einer kleinen Porcellanschale, die man mit einem passenden Uhrglas oder auch Trichter bedeckt, wo dann durch Zu- und Abführen einer Spirituslampe die Hitze gehörig regulirt werden kann; die ersten Parthien enthalten gewöhnlich noch viel flüssige Bestandtheile, woraus man das Brenzcatechin durch Verdunsten wieder gewinnt. Die Sublimation wird so oft wiederholt, bis das Sublimat sich nicht mehr, bei längerem Berühren mit der Luft, färbt; nach vier- bis fünfmaligem Sublimiren erhält man es gewöhnlich rein. Aus Catechin jedoch Brenzcatechin darstellen zu wollen, würde zu umständlich sein, weil die Menge des Brenzcatechins zur Masse des angewandten Catechins sehr gering ist; man erreicht vollkommen denselben Zweck, wenn man statt Catechin Catechu selbst der trockenen Destillation unterwirft.

Das Brenzcatechin sublimirt gewöhnlich in breiten, stark glänzenden, weissen Blättchen, die im Aeussern viel Aehnlichkeit mit Benzoësäure haben, zuweilen jedoch erhielt man, namentlich im Anfang der Sublimation, kleine Krystalle, die ein rhomboidales Prisma darstellten, wo die Endflächen nicht bestimmt werden konnten. Es besitzt einen scharf bittern und brennenden Geschmack, einen schwach brenzlichen Geruch, schmilzt bei 26° C., sublimirt aber schon bedeutend früher, brennt mit einer glänzenden Flamme, der Dampf hat etwas Stechendes und reizt zum Husten. Bei der Sublimation wird es theilweise zersetzt und hinterlässt einen geringen schwarzen Rückstand.

Brenzcatechin löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, beim Verdunsten dieser Auflösungen erhält man nur krystallinische Schichten und keine deutlich ausgebildete Krystalle. Die wässrige Auflösung färbt sich nach und nach an der Luft röthlich und kann nicht ohne theilweise Zersetzung abgedampft werden.

Die Auflösungen von vollkommen reinem Brenzcatechin reagiren nicht auf Lackmuspapier.

Schwefelsäure und Salzsäure lösen Brenzcatechin auf, Wasser schlägt es daraus nicht wieder nieder. Salpetersäure zersetzt es unter heftiger Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen.

Mit wässrigen Alkalien in Berührung gebracht, zersetzt es sich augenblicklich, es wird weingelb, später dunkler, mit einem deutlichen Stich ins Grüne gefärbt, was besonders hervortritt, wenn man die Flüssigkeit verdünnt, zuletzt erscheint es vollkommen schwarz.

Wird Brenzcatechin in einer Glasröhre über Quecksilber mit trockenem Ammoniakgas in Berührung gebracht, so wird es schnell absorbirt; diese Verbindung hat jedoch eben so wenig Bestand, wie die des Ammoniaks mit Catechin.

Die Kohlensäure wird aus kohlensauren Alkalien durch Brenzcatechin nicht ausgetrieben, es zersetzt sich aber eben so leicht damit und in derselben Art, wie mit wässrigen Alkalien.

Essigsaurer Kalk und Baryt zeigen keine Reactionen. Mit essigsaurem Bleioxyd erhält man einen weissen voluminösen Niederschlag. Essigsaures Kupferoxyd bringt augenblicklich eine braune Färbung hervor, später setzt sich ein schwarzbrauner Niederschlag ab. Eisenchlorid giebt concentrirt einen schwarzen Niederschlag, verdünnt jedoch erhält man eine intensiv grüne Färbung, die nach einigem Stehen immer dunkler wird und zuletzt ebenfalls einen schwarzen Niederschlag absetzt; die Reaction des Brenzcatechins auf Eisenoxydsalze ist eben so scharf, wie die des Catechins. Schwefelsaures Eisenoxydul giebt concentrirt eine dunkelgrüne Färbung, nach längerem Stehen bildet sich ein dunkler Niederschlag, verdünnt erhält man im Anfang keine Reaction, nach einiger Zeit jedoch färbt sich die Flüssigkeit grün und setzt zuletzt ebenfalls einen dunklen Niederschlag ab. Mit salpetersaurem Silberoxyd erhält man einen grünlichen Niederschlag, nebst theilweise reducirtem Silber. Durch Goldchlorid wird augenblicklich ein dunkelbrauner Niederschlag hervorgebracht. Platinchlorid zeigt im Anfang keine Reaction, nach einiger Zeit jedoch wird die Flüssigkeit grün, und später bildet sich ein grünbläulicher Niederschlag, der augenblicklich entsteht, wenn die Lösung erwärmt war. Leimsolution wird nicht gefällt.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

C	65,614	65,200	65,836	6 =	458,640	65,889
H	5,680	5,433	5,681	6 =	37,438	5,378
O	28,706	29,367	28,483	2 =	200,000	28,733
	100,000	100,000	100,000		696,078	100,000

Schmilzt man Brenzcatechin, so ist eine theilweise Zersetzung nicht zu vermeiden, man erhält dann eine etwas gelblich gefärbte Krystallmasse, die bei der Analyse einen geringen Ueberschuss an Kohlenstoff giebt.

Bringt man zu neutralem essigsauren Bleioxyd Brenzcatechin, so erhält man einen weissen voluminösen Niederschlag von Brenzcatechin-Bleioxyd. Bei 100° C. getrocknet, ist er wasserfrei, verändert sich an der Luft nicht, ist in Wasser kaum, hingegen in Essigsäure sehr leicht löslich.

Bei 100° getrocknet besteht er aus:

C	23,221	23,287	6 =	458,64	23,183
H	1,350	1,341	4 =	24,95	1,261
O	5,407	5,385	1 =	100,00	5,056
PbO	70,022	69,987	1 =	1394,50	70,500
	100,000	100,000		1978,09	100,000

Bei der Sublimation von Brenzcatechin bleibt, wie schon oben erwähnt worden ist, selbst beim vorsichtigsten Erhitzen, ein geringer schwarzer Rückstand. Setzt man diesen Rückstand so lange einer Temperatur von 100° C. aus, bis keine Sublimation von Brenzcatechin mehr stattfindet, so erhält man eine Masse, woraus kochendes Wasser unter Zurücklassung eines brandharzähnlichen Körpers, eine eigenthümliche Substanz mit brauner Farbe auszieht; diese Auflösung eingedampft, hinterlässt einen schwarzbraunen Rückstand. Um den Körper rein zu erhalten, löst man ihn wieder in Alkohol — was gleich Anfangs nicht geschehen kann, weil die schwarze brandharzähnliche Masse, die vom Wasser abgeschieden wird, theilweise in Alkohol löslich ist — und dampft bei niederer Temperatur ein; als Rückstand bleibt ein gelber unkrystallisirter, in dünnen Schichten halbdurchsichtiger Körper, der sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether mit schwachgelber Farbe löst und keine Reaction auf Lackmuspapier äussert.

Mit wässrigen Alkalien in Berührung gebracht, erhält man augenblicklich eine schöne intensiv grüne Färbung, kohlensaures Kali und Natron haben dieselbe Reaction, Kohlensäure wird dabei nicht ausgetrieben, mit kohlens. Ammoniak und doppelt kohlens. Kali tritt dagegen keine Reaction ein, später jedoch werden sie ebenfalls grün.

Kocht man eine wässrige Auflösung dieses Körpers so lange, bis alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist, und bringt dann auf den Boden des Gefässes vermittels eines Saughebers eine Auflösung von reinem oder kohlensaurem Kali, so erhält man keine oder eine sehr geringe grüne Färbung, die aber augenblicklich entsteht, sobald die Flüssigkeit geschüttelt wird. Die grünen Färbungen verlieren jedoch bei längerem Stehen ihre Farbe und werden meistens gelb.

Setzt man zu den grün gefärbten Auflösungen irgend eine Säure, so schlägt sich ein brauner flockiger Körper daraus nieder. Kalk- und Baryterde erzeugen grüne Niederschläge. Essigsaures Kali und Natron, essigsaurer Kalk und Baryt zeigen keine Reaction, eben so wenig die andern Salze mit alkalischer Basis; beim längeren Stehen werden sie jedoch meistens ebenfalls grün. Mit essigsaurem Bleioxyd erhält man einen weissen Niederschlag, der sich aber sehr schnell grün färbt. Eisenchlorid giebt eine dunkelgrüne, beinahe schwarze Färbung; nach einiger Zeit bildet sich ein schwarzer Niederschlag. Schwefelsaures Eisenoxydul zeigt im Anfang eine sehr geringe dunkle Trübung, allmählig setzt es einen schwarzen Niederschlag ab. Mit salpetersaurem Silberoxyd erhält man einen braunen flockigen Niederschlag.

Setzt man die wässrige Auflösung dieses Körpers längere Zeit in einem Gefäss, was grosse Oberfläche bietet, der Luft aus, so färbt sie sich nach und nach grün, in einer Glasröhre über Quecksilber mit Sauerstoffgas in Berührung gebracht, färbt sie sich gleichfalls grün, es wird dabei Sauerstoff absorbirt. Lässt man diese grün gewordene Auflösung an der Luft verdunsten, so erhält man eine gelbgrünliche Masse, die sich in Wasser mit gelber, schwachgrünlicher Farbe löst, nicht auf Lackmuspapier reagirt und mit kohlensauren oder wässrigen Alkalien wieder intensiv grüne Färbungen hervor bringt. Die Zersetzung des Brenzcatechins durch Alkalien und einige Salze, wobei grüne Färbungen entstehen, scheint auf der Bildung dieses Körpers zu beruhen. *(a. a. O. XXXVII. p.* 320 — 335.)

3) Hagen über die Zusammensetzung des Catechins. Das zu den Analysen angewandte Catechin war aus dem Catechu von Bengalen nach folgender Methode dargestellt: Das feingepulverte Catechu wurde mit dem dreifachen seines Gewichts an kaltem Wasser übergossen und unter öfterem Umrühren 2 — 3 Tage lang mit demselben in Berührung gelassen, worauf der ungelöste Rückstand von der braunen, gerbsäurehaltigen Flüssigkeit durch Filtration geschieden, stark ausgepresst und in kochendem Wasser gelöst wurde. Zu der Auflösung wurde so lange essigsaures Bleioxyd hinzugesetzt, als hierdurch noch ein gefärbter Niederschlag entstand, dieser abfiltrirt und hierauf das Catechin durch Bleiessig gefällt. Das so erhaltene Catechinbleioxyd wurde so rasch als möglich mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann in Wasser vertheilt und durch einen Strom von Schwefelwasserstoff zersetzt; worauf das Catechin von dem Schwefelblei mit warmem Wasser, dessen Temperatur jedoch nie den Siedepunkt erreichen darf, getrennt wurde. Nach Tagesfrist hatte sich dasselbe vollkommen weiss aus der Auflösung abgeschieden, worauf es abfiltrirt, stark ausgepresst und dann im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Das Verhalten des Catechins gegen Reagentien stimmte genau mit dem von SVANBERG angegebenen überein. Die Analysen ergaben aber andere Resultate:

C	52,122	51,229	51,645	51,459	14 = 51,39
H	5,472	5,485	5,685	5,676	18 = 5,39
O	42,406	43,286	42,670	42,865	9 = 43,22
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Auf 100° erhitzt verliert das Catechin 2 Atome Wasser.

C	57,424	57,866	14 =	1070,09	57,61
H	5,277	5,142	14 =	87,36	4,70
O	37,299	36,992	7 =	700,00	37,69
	100,000	100,000		1857,45	100,00

Das Atomgewicht des Catechins konnte nicht mit hinreichender Sicherheit bestimmt werden, da die einzige Verbindung, die dieser Körper eingeht, mit Bleioxyd, schon bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raum eine theilweise Zersetzung erleidet.

Das Catechinbleioxyd wird erhalten durch Fällung einer Auflösung von Catechin mit Bleiessig, Auswaschen des erhaltenen Niederschlags mit kaltem Wasser und Trocknen im luftleeren Raum, wobei es jedoch stets seine weisse Farbe einbüsst.

C	22,711	21,997	14 =	1070,09	23,60
H	1,933	1,734	12 =	74,87	1,65
O	13,409	14,082	6 =	600,00	13,23
PbO	61,947	62,187	2 =	2789,00	61,52
	100,000	100,000		4533,96	100,00

(*a. a. O. XXXVII. p.* 336 — 339.)

Ueber die Azoleinsäure, von BROMEIS.

Der Verf. hat bereits in seiner frühern Abhandlung (Centralbl. 1840 S. 612) die Darstellung des azoleinsauren Aethyloxyds besprochen; die Analysen führten ihn auf andere Resultate, als LAURENT, nämlich:

	aus roher Oels.		aus reiner Oels.	aus Stearins.			
C	68,92	68,82	69,01	68,62	18 =	1375,83	68,75
H	12,02	11,32	11,66	10,93	36 =	224,63	11,23
O	19,06	19,86	19,33	20,45	4 =	400,00	20,02
	100,00	100,00	100,00	100,00		2000,46	100,00

Die wasserhaltige Säure ist daher = C_{14} H_{28} O_4, ihr Atomgewicht = 1644,8, und sie besteht aus 65,09 C, 10,63 H, 24,28 O.

Nach Laurent bildet sich bei Behandlung der Oelsäure mit Salpeters. bekanntlich auch Oenanthsäure. Der Verf. hat sich jedoch überzeugt, dass die von L. für önanthsaures Aethyloxyd gehaltene Verbindung nur ein Gemenge von azoleinsaurem Aethyloxyd mit Aether war, welches dem Oenanthäther ähnlich riecht. *(Ann. der Chem. u. Pharm. XXXVII. p.* 299—302.)

Kleinere Mittheilungen.

Analyse des Wurmsamenöls, von Völkel. Ein Oel, welches der Verfasser durch Destillation von Wurmsamen mit Wasser selbst bereitet hatte, war blassgelb, hatte 0,936 spec. Gewicht und wurde bei der Rectification farblos. Durch fractionirte Destillation zeigte es sich, dass es eine kleine Menge eines andern Oels beigemischt enthalten muss, für dessen Trennung sich kein Verfahren auffinden liess. Eben so verhielt sich ein käufliches Oel. — Vier Analysen gaben folgende Resultate. Die Analysen der zuerst übergegangenen Portion sind mit I. und II., die der zuletzt übergegangenen mit 1. und 2. bezeichnet:

	I.	II.	1.	2.	berechn.
C	77,985	78,888	77,812	77,972	78,038
H	10,460	10,832	10,602	10,563	10,619
O	11,555	10,280	11,586	11,475	11,343

Das einfachste relative Atomverhältniss, welches sich aus diesen Zahlen berechnen lässt, ist = C_9 O_{15} O, welches für 100 Theile die obige berechnete Zusammensetzung giebt. Wenn man das Wurmsamenöl mit einem Ueberschuss von festem Kalihydrat destillirt, so bekommt es einen dem Pfefferminzöl sehr ähnlichen Geruch. *(Ann. der Pharm. XXXVIII. p.* 110 — 111.)

Fichtelit ist ein in der Nähe des Fichtelgebirgs in einem trocknen Torflager zwischen Fichtenstämmen und im Holze derselben aufgefundener Bergtalg; er ist durchsichtig farblos, krystallinisch (in prismatischen Nadeln), perlmutterglänzend, geruch- und geschmacklos, fettig anzufühlen, leichter als Wasser, schwerer als Alkohol, bei 46° C. schmelzbar, bei höherer Temp. unverändert destillirbar; der Dampf riecht nicht unangenehm und brennt mit heller Flamme. Der Fichtelit ist in Alkohol nur wenig, in Aether sehr leicht löslich. Er besteht nach Bromeis aus 89,3 C, 10,7 H = C_4 H_6. *(Ann. der Chem. u. Pharm. XXXVII. p.* 304 — 306.)

Verhalten des Chlorschwefels zu fetten Oelen. Giesst man nach Rochleder Chlorschwefel tropfenweise in Provenceröl und rührt um, so erstarrt letzteres zu einer gelben, durchscheinenden Gallerte, die in Aether, Alkohol und Wasser etwas undurchsichtiger wird und sehr elastisch ist. *(Ann. der Chem. und Pharm. XXXVII. p.* 349.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches

Central  Blatt.

26. Juni 1841. №. 27.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Verbindungen der flüchtigen Chloride mit Ammoniak, von H. Rose. — C. Rammelsberg über die Sulfantimoniate.
Kl. Mitth. *Anemone nemorosa.*

Ueber die Verbindungen der flüchtigen Chloride mit Ammoniak, von H. Rose.

Der Verf. hat bereits vor längerer Zeit (Pogg. Ann. XX. 147) nachgewiesen, wie analog die Verbindungen mancher Sauerstoffsalze mit Ammoniak den Verbindungen derselben Salze mit Wasser sind. Später (Pogg. Ann. XXIV. 109) suchte er die Verbindungen der flüchtigen Chloride mit Ammoniak mit den Verbindungen derselben mit Phosphorwasserstoff zu parallelisiren. Doch lässt sich diese Parallele nur für die Chloride von Titan, Zinn und Aluminium durchführen, und auch bei diesen Verbindungen ist die Vergleichung mit den Hydraten schlagender, wenn gleich die Hydrate der flüchtigen Chloride nur unvollkommen bekannt sind.

Im Allgemeinen scheinen die Chloride, welche schwachen Säuren entsprechen, weniger Ammoniak aufzunehmen, als die, welche starken Säuren entsprechen.

Zu jenen gehören die theils von Persoz (Centralbl. 1831 p. 44), theils vom Verf. (Pogg. Ann. XXIV), zum Theil mit etwas abweichenden Resultaten, untersuchten Verbindungen des Titanchlorids, Zinnchlorids, Aluminiumchlorids, Antimonchlorids und Eisenchlorids mit Ammoniak und das Chlorschwefel-Ammoniak $S_2\ Cl_2 + N_2\ H_6$. Nur bei den Verbindungen des Titan-, Aluminium- und Schwefelchlorids reicht das Ammoniak hin, um mit dem Chlor des Chlorids bei Zersetzung durch Wasser Salmiak zu bilden. Indessen sind diese Verbindungen auch noch der Behandlung mit Wasser

immer noch als eigenthümliche, dem Sulphat-Ammon analoge Körper anzusehen, da sie sich, trotz der Unlöslichkeit des in ihnen enthaltenen Oxyds, in Wasser lösen und das Ammoniak aus der Lösung nicht vollständig durch Platinchlorid gefällt werden kann.

Zur zweiten Abtheilung gehören besonders die Verbindungen des Phosphorchlorürs und Arsenchlorürs mit Ammoniak; jene bereits von Persoz und dem Verf., diese nur von Persoz untersucht.

Das Phosphorchlorür-Ammoniak, was sich schon in der Kälte lebhaft bildet, ist nach Rose $= P_2\ Cl_3 + 5\ N_2\ H_6$, nach Persoz enthält es 1 Atom Ammoniak weniger. Eine Verbindung des Ammoniaks mit dem festen, der Phosphorsäure entsprechenden, Chlorphosphor darzustellen, ist dem Verf. jetzt ebenfalls nicht gelungen. Der feste Chlorphosphor erwärmt sich äusserst heftig, wenn er mit getrocknetem Ammoniakgase behandelt wird. Wird indessen die mit Ammoniak vollständig gesättigte Masse, wenn sie sich stark erwärmt hat, mit Wasser behandelt, so bleibt Phosphorstickstoff ungelöst, und in der Auflösung kann durch Reagentien gar keine Phosphors. wahrgenommen werden; sie enthält nur Chlorammonium. — Wird dagegen der feste Chlorphosphor nur langsam und bei starker Erkältung mit getrocknetem Ammoniakgase behandelt, so absorbirt er fast gar nichts davon; er kann lange Zeit in einer mit Ammoniakgas angefüllten Flasche aufbewahrt werden, ohne sich zu verändern, wenn dieselbe vollständig verschlossen ist. Löst man ihn in Wasser auf, so geschieht dies unter starker Erwärmung, wie dies beim reinen Phosphorchlorid der Fall ist; in der Auflösung schwimmen einige Flocken von ungelöstem Phosphorstickstoff; dieselbe enthält aber nur Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure. — Diese Bemerkungen stimmen zum Theil mit denen überein, die Liebig und Wöhler vor längerer Zeit bekannt gemacht haben.

Das Arsenikchlorür-Ammoniak ist nach Persoz $= As_2\ Cl_3 + 2\ N_2\ H_6$. Der Verf. bediente sich zu seinen Versuchen eines Arsenikchlorürs, welches theils durch Destillation eines Gemenges von gepulverter arseniger Säure, Chornatrium und Schwefelsäure, theils durch Behandlung von metallischem Arsenik mit Chlorgas erhalten worden war. Das auf letztere Weise erhaltene Chlorür wurde von freiem anhängenden Chlor sorgfältig befreit. Wird das Chlorür mit trocknem Ammoniakgase behandelt, so erhält man unter Erwärmung ein weisses Pulver, das vollständig in Wasser auflöslich ist.

Chlor	44,02	43,63	12	44,00
Arsenik	31,16	30,89	4	31,14
Ammoniak	24,82	25,48	7	24,86
	100,00	100,00		100,00

Die zweite Menge der untersuchten Verbindung enthielt etwas anhängendes Ammoniak, denn sie war lange in einem Gefässe aufbewahrt worden, das mit trocknem Ammoniakgas gefüllt war. Die Auflösung der Verbindung reagirte auch stärker alkalisch, als die der andern Menge der Verbindung.

Es wurde vergeblich versucht, ein der Arseniksäure entsprechendes Chlorarsenik zu bereiten, um die Verbindung desselben mit Ammoniak untersuchen zu können. Schon LIEBIG und WÖHLER haben dasselbe nicht darzustellen vermocht. Der Verf. hat dieselben Resultate wie sie erhalten, als er ein Gemenge von Arseniksäure und Chlornatrium mit Schwefelsäure zu destilliren versuchte. Man erhält unter starkem Schäumen Chlorgas und Arsenikchlorür. — Auch wenn metallisches Arsenik mit sehr vielem überschüssigen Chlorgas behandelt wird, und das erhaltene Arsenikchlorür lange mit Chlorgas in Berührung bleibt, kann kein Arsenikchlorid erhalten werden.

Man suchte Selenchlorid ($Se\,Cl_4$) mit Ammoniak zu verbinden; das Chlorid nimmt aber in der Kälte nichts davon auf, und beim Erwärmen wird es zersetzt. Es scheinen überhaupt nur die flüssigen Chloride sich mit Energie mit Ammoniak zu verbinden, nicht die festen.

Wir sehen also, dass hier so viel Ammoniak aufgenommen wird, dass bei Zersetzung durch Wasser ausser Chlorammonium noch ein neutrales oder saures Ammoniaksalz entstehen kann. Doch gilt hier wieder das oben Bemerkte.

Kennte man die der Schwefelsäure, Selensäure und Arsensäure entsprechenden Chloride im isolirten Zustande, so werden ihre Ammoniakverbindungen bei Zersetzung durch Wasser jedenfalls ausser Chlorammonium noch neutrales schwefelsaures, selens. und arseniks. Ammoniak geben.

Die Verbindung des schwefelsauren Schwefelchlorids mit Ammoniak hat der Verf. bereits früher dargestellt (Centralbl. 1838 p. 626). Sie war indessen noch nicht vollkommen rein, denn es ist ausserordentlich schwer, das schwefelsaure Schwefelchlorid vollkommen mit Ammoniak zu sättigen. Es giebt keine flüchtige Chlorverbindung, bei welcher dies so schwer gelingt, wie bei dieser. Im Anfange muss das Ammoniakgas sehr langsam zur Verbindung geleitet werden, während man dieselbe stark erkältet, um jede Erwärmung zu vermeiden; denn leitet man das Gas zu rasch, und erkältet das Gefäss nicht, so erwärmt sich die Masse sehr stark und wird gelb. Die Ursache dieser gelben Farbe, welche von etwas Sulphitammon (wasserfreies schwefligsaures Ammoniak) herrührt, wurde schon früher erklärt. Die Gegenwart desselben ist Ursache, dass die Auflösung der ammoniakalischen Verbindung mit salpetersaurer Silberoxydauflösung einen Niederschlag von Chlorsilber giebt, der einen Stich ins Gelbliche hat, was von einer geringen Beimengung von Schwefelsilber herrührt. — Die Verbindung ist noch

lange nicht mit Ammoniak vollständig gesättigt, wenn das Glas, in welchem sie bereitet und aufbewahrt wird, freies Ammoniak enthält. Nach längerer Zeit ist dasselbe absorbirt, und man muss neues Ammoniakgas hineinleiten und die Stücke der Verbindung so viel wie möglich verkleinern. Dies muss von Zeit zu Zeit wiederholt und so lange fortgesetzt werden, bis nach längerer Zeit freies Ammoniak im Glase bemerkt wird.

Vorsichtig bereitet, ist die Verbindung vollkommen weiss und vollständig in Wasser löslich. Der beste Beweis, dass sie mit Ammoniak gesättigt ist, ist, wenn die wässrige Auflösung das Lackmuspapier nicht im Mindesten röthet. Das mit der Auflösung befeuchtete Lackmuspapier wird indessen roth, wenn es trocknet. Dies ist der Fall bei vielen ammoniakalischen Salzen, beim Chlorammonium, beim schwefelsauren Ammoniumoxyde, dem Sulphatammon und dem Parasulphatammon. — Mit salpetersaurer Silberoxydauflösung muss in der Auflösung ein vollkommen weisser Niederschlag hervorgebracht werden.

Die Auflösung verhält sich gegen eine Auflösung eines Baryterdesalzes vollkommen wie die Auflösung des Sulphatammons. Mit Chlorstrontiumauflösung entsteht keine Fällung, wohl aber beim Kochen, wenn zugleich freie Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird. — Durch Platinchloridauflösung wird nur ein Theil des Ammoniaks aus der Auflösung gefällt.

Die pulvrige Verbindung zieht, wie das Sulphatammon und wie überhaupt die meisten pulverförmigen Körper, eine höchst geringe Menge von Feuchtigkeit an, zerfliesst aber nicht.

C	22,31	22,18	6	22,23
S	20,35	20 44	6	20,26
O			15	25,15
N_2H_6			9	32,36
				100,00



$= (SCl_6 + 5\ SO_3) + 9\ N_2\ H_6$.

Die Verbindung ist gerade so zusammengesetzt, wie man es nach dem Vorhergehenden im Voraus vermuthen muss. Wenn das Schwefelchlorid, SCl_6, im isolirten Zustand dargestellt werden könnte, so müsste es höchst wahrscheinlich so viel Ammoniak aufnehmen, dass, wenn die Verbindung mit Wasser behandelt würde, sie als eine Verbindung von Chlorammonium und von schwefelsaurem Ammoniumoxyd, oder richtiger wohl von Sulphatammon, betrachtet werden könnte. Dazu gehören auf ein Atom des Chlorids vier Doppelatome des Ammoniaks. Da nun die 5 Atome wasserfreier Schwefelsäure, die in einem Atome des schwefelsauren Schwefelchlorids enthalten sind, 5 Doppelatome Ammoniak aufnehmen, um Sulphatammon zu bilden, so muss

ein Atom des schwefelsauren Schwefelchlorids sich mit 9 Doppelatomen Ammoniak verbinden.

Regnault (Centralbl. 1839 S. 264) hat die Verbindung des Ammoniaks mit einem von ihm zuerst dargestellten schwefelsauren Schwefelchlorid untersucht, welches, analog dem chromsauren Chromchlorid, aus 2 Atomen Schwefelsäure und einem Atom Schwefelchlorid besteht. Er hat gefunden, dass diese Verbindung 6 Doppelatome Ammoniak aufnimmt, was ebenfalls gerade die Menge ist, welche man im Voraus in der ammoniakalischen Verbindung annehmen könnte. — Sie unterscheidet sich übrigens wesentlich von der vorigen schon in sofern, als sie an der Luft zerfliesst, was bei der andern nicht der Fall ist.

Regnault sieht seine Verbindung als ein Gemenge von Chlorammonium und Sulfamid an (da ihm seine Chlorschwefelsäure nicht schwefelsaures Schwefelchlorid ist). Er hat aber beide nicht trennen können, sondern stützt sich nur darauf, dass salpetersaures Silber das Chlor ganz, Platinchlorid das Ammoniak nur zum Theil ausfälle. Dies findet aber in den wässrigen Lösungen aller in dieser Abhandlung aufgeführten Verbindungen statt. Gerade wie aus dem Sulphatammon das Ammoniak auch nur zum Theil gefällt wird, Carbonatammon geht bei der Auflösung in kohlensaures Ammoniak über, wird daher vollständig gefällt. — Wollte man die Rose'sche Chlorschwefel-Ammoniakverbindung nach der Weise Regnault's erklären, so würde sie aus Chlorammonium, Sulfamid und Sulphatammon bestehen. Aber auch Versuche sprechen dafür, dass darin kein fertiger Salmiak vorhanden, sondern das Ganze eine eigenthümliche Verbindung ist. Der Verf. hat eine beträchtliche Menge der ammoniakalischen Verbindung in Wasser aufgelöst, und die Auflösung unter der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedampft. Es bildeten sich beim Abdampfen Krystallrinden, aber es war nicht möglich, in denselben verschiedene Krystallformen zu erkennen. Sie erscheinen als homogen, obgleich ihre Form nicht bestimmt werden konnte. Man erwartete Krystalle von Parasulphatammon zu erhalten; aber auch diese zeigten sich nicht bei irgend einer Periode des Abdampfens. Die abgedampfte Masse blieb lange feucht und schmierig; endlich aber trocknete sie vollkommen aus. Sie wurde so lange im luftleeren Raume gelassen, bis sie nicht mehr an Gewicht abnahm. Sie enthielt dann 22,84 Cl und 20,17 S. Die in Wasser aufgelöste und abgedampfte Verbindung ist also eben so zusammengesetzt, wie die ursprünglich bereitete. Sie hat bei der Auflösung in Wasser nichts davon aufgenommen.

Die bekannte Verbindung des kohlensauren Kohlenchlorids mit Ammoniak ist der betrachteten ganz analog $(CO_2 + CCl_4) + 2 N_2 H_6$. Aus diesen Verhältnissen leitet der Verfasser ein neues Argument gegen die

(bekanntlich von ihm stets bekämpfte) neuere Ansicht her, nach welcher das kohlensaure Kohlenchlorid, schwefelsaure Schwefelchlorid u. s. w. als Kohlensäure, Schwefelsäure u. s. w. zu betrachten sind, in denen ein Atom O durch Cl ersetzt ist. Gegen diese, scheinbar sehr plausible, Ansicht spricht schon das verschiedene Verdichtungsverhältniss der Sauerstoff- und Chlorverbindungen. Es kann nicht geläugnet werden, dass jene Verbindungen, wenn die genannte Ansicht die richtige wäre, nicht mehr Ammoniak binden könnten, als die Säuren selbst, von denen man sie ableitet. Die obigen Angaben zeigen aber, dass weit mehr Ammoniak aufgenommen wird, nämlich gerade das Doppelte. *(Pogg. Ann. LII. S.* 57 — 78.)

C. Rammelsberg über die Sulfantimoniate.

Das Antimonsulfid wird von einigen Chemikern nicht als eine selbstständige Verbindung angesehen, weil ihm durch Kochen mit Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff so viel Schwefel entzogen werden soll, dass $Sb_2\ S_3$ zurückbleibt. Auch durch Erhitzen bis zum Siedepunkte des Schwefels soll dasselbe stattfinden. Wenn auch die starke Verwandtschaft des Antimonsulfids zu den Sulfobasen und die Beständigkeit seiner Salze nicht gerade jene Ansicht widerlegt, so scheint es doch aus andern Gründen wahrscheinlicher zu sein, dass es kein Gemenge sei. Als nämlich reines Antimonsulfid, d. h. solches, welches keinen freien Schwefel enthielt, wie die analytische Bestimmung dieses Elements zeigte, etwa eine Viertelstunde hindurch mit der nöthigen Menge Schwefelkohlenstoff gekocht, derselbe heiss abgegossen und das Pulver zwischen Löschpapier gepresst worden war, so fanden sich durch Oxydation mittels Königswasser u. s. w. 36,5 p. c. Schwefel darin. Wenn es nun auch gelingen sollte, durch langes, mehrere Tage fortgesetztes Kochen mit Schwefelkohlenstoff dem Antimonsulfid so viel Schwefel zu entziehen, dass unterantimoniges Sulfid zurückbleibt, so kann dies, bei der grossen Leichtigkeit, mit welcher Schwefel bekanntlich von Schwefelkohlenstoff aufgelöst wird, wohl nur durch eine Zersetzung geschehen, auf gleiche Art, wie manche neutrale Metallsalze durch Wasser in basische Salze und freie Säure zersetzt werden.

Die Sulfantimoniate lassen sich auf mehrfache Art darstellen: 1) Durch Auflösen von Antimonsulfid in den Solutionen basischer Schwefelmetalle. 2) Durch Digestion eines Sulfhydrats mit Antimonsulfid, wobei natürlich Schwefelwasserstoffgas frei wird. 3) Durch Zersetzung antimonsaurer Salze durch Schwefelwasserstoffgas. Sind die ersteren neutral, so wird dabei Antimonsulfid abgeschieden, während ein basisches Sulfantimoniat sich bildet.

4) Durch Auflösen von Antimonsulfid in den Hydraten der Alkalien und der alkalischen Erden. Hierbei entsteht neben dem Sulfantimoniat noch ein antimonsaures Salz, welches sich in der Kälte grösstentheils als weisses Pulver niederschlägt, weshalb auch die erhaltene Auflösung auf Zusatz einer Säure Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Wendet man ein kohlensaures Alkali anstatt des kaustischen an, so ist der Erfolg derselbe, indem bei fortgesetztem Kochen Kohlensäure entweicht. 5) Auf trocknem Wege kann man die alkalischen Sulfantimoniate leicht durch Zusammenschmelzen von Schwefelkalium oder -natrium mit Antimonsulfid, oder von kohlensaurem Alkali, Schwefel und unterantimonigem Sulfid erhalten. Selbst wenn man den Zusatz des Schwefels weglässt, werden sie gebildet, indem, wie H. Rose gezeigt hat, das unterantimonige Sulfid sich in Antimonsulfid und metallisches Antimon zerlegt. Auch durch Digestion jener Materialien, denen man zweckmässig etwas Kalkhydrat beimischt, mit Wasser lassen sich alkalische Sulfantimoniate bereiten.

Die Farbe der Sulfantimoniate ist verschieden; die auflöslichen sind farblos oder gelblich; die unauflöslichen gelb, orange, braun oder schwarz. Auflöslich in Wasser sind die alkalischen und alkalisch erdigen, von denen mehrere krystallisiren; alle anderen sind unauflöslich, weshalb sie am besten aus den ersteren und auflöslichen Sauerstoffsalzen dargestellt werden können. In Alkohol scheint kein einziges auflöslich zu sein.

Die auflöslichen Sulfantimoniate werden von den Säuren, selbst von den schwächeren, wie Kohlensäure, zersetzt, indem unter Schwefelwasserstoffentwicklung sich Antimonsulfid niederschlägt. Die unauflöslichen Salze werden häufig nur von Salpetersäure und Königswasser zerlegt.

Die Sulfantimoniate haben in vieler Hinsicht grosse Aehnlichkeit mit den Sulfarseniaten; indessen war es nicht möglich, verschiedene Sättigungsgrade zu erzeugen, wie sie bei den zuletztgenannten nicht selten sind. Bekannt ist es, dass diejenigen Sulfarseniate, in denen der Schwefel der Basis und Säure sich = 3 : 5 verhält, die beständigsten sind und häufig krystallisiren, und gerade von diesem Sättigungsgrade sind die bekannten Sulfantimoniate.

Ihre concentrirten Auflösungen nehmen im Kochen nicht wesentlich Antimonsulfid auf, was sie sehr von den Hyposulfantimoniten unterscheidet, welche diese Eigenschaft in dem Grade besitzen, dass die Bereitung des Kermes sich darauf gründet. Auch durch Zusatz von Schwefelkalium oder -natrium zu den alkalischen Salzen erhält man keine basischere Verbindungen.

Ihr Verhalten in der Hitze ist verschieden. Die alkalischen werden beim Glühen in verschlossenen Gefässen nicht zersetzt; die matallischen geben dabei Schwefel ab, und verwandeln sich in Hyposulfantimonite, in denen die

Schwefelmengen der Säure und Basis einander gleich sind, so dass sie zuweilen künstlich dargestellte Mineralien repräsentiren.

Die alkalischen Salze werden an der Luft, in fester Form sowohl als in der Auflösung, zersetzt, jedoch sehr langsam; es scheidet sich in letzterem Fall unterantimoniges Sulfid ab, während sich ein kohlensaures und ein unterschwefligsaures Salz bilden.

Kaliumsulfantimoniat. Von den zur Darstellung dieses Salzes gegebenen Vorschriften ist die von Liebig * die beste. Minder reichlich ist die Ausbeute, wenn man es durch Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Kali, Kohle, Schwefelantimon, Schwefel und nachheriges Auslaugen der Masse bereitet. Die gelblichen Krystalle dieses Salzes zerfliessen an der Luft in kurzer Zeit, indem sie sich zugleich mit einer braunen Decke von Schwefelantimon überziehen. In Wasser sind sie sehr leicht auflöslich; in der Hitze schmelzen sie, nachdem das Krystallwasser fortgegangen ist, zu einer leberbraunen Masse. Sie bestehen aus:

	I.	II.		
Antimonsulfid	44,281	45,167	1	45,91
Schwefelkalium	36,490	36,679	3	36,34
Wasser	19,229	18,154	9	17,75
	100.	100.		100,00

Da möglicher Weise ein dem neutralen antimonsauren Kali entsprechendes Sulfantimoniat sich durch Behandeln des ersteren mit Schwefelwasserstoffgas darstellen liess, so wurde dasselbe durch Verpuffen von metallischem Antimon mit der sechsfachen Menge salpetersauren Kali's dargestellt; die Masse, mit kaltem Wasser ausgezogen, wurde mit Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit abgedampft, und so ein krystallinisch-körniges Salz erhalten, welches sich in kaltem Wasser schwer, in heissem jedoch ziemlich leicht auflöste. Um zu sehen, ob dasselbe wirklich die gesuchte Verbindung sei, wurde es analysirt.

Kali	15,48
Antimonsäure	66,15
Wasser	17,17
	98,80

Da es schien, als sei die Digestion mit Salpetersäure nicht hinreichend lange fortgesetzt, und dadurch ein Theil des Kali's bei der Antimonsäure geblieben, so wurde ein zweiter Versuch gemacht, jedoch blos die Menge des Kali's, = 19,1 p. c., bestimmt. Da in dem Salze demzufolge der Sauer-

* Handwörterbuch der Chemie, I. S. 433.

stoff der Basis, der Säure und des Wassers sich = 1 : 5 : 5 verhält, so giebt dies die Formel $KaO, Sb_2 O_5 + 5$ aq.

In eine Auflösung dieses Salzes wurde Schwefelwasserstoffgas geleitet; es schlug sich sogleich eine beträchtliche Menge Antimonsulfid nieder, welches sich, als die Zersetzung vollendet war, auch durch Erwärmung nicht in der Flüssigkeit auflöste. Die letztere verhielt sich in jeder Beziehung wie eine Auflösung des zuvor beschriebenen Kaliumsalzes.

Wenn man Antimonsulfid mit mässig concentrirter Kalilauge übergiesst, so verliert es augenblicklich seine Farbe, und löst sich auf, während gleichzeitig ein schweres weisses Pulver sich abscheidet. Dasselbe ist in Chlorwasserstoffsäure sehr schwer auflöslich, und verhält sich sonst in jeder Hinsicht wie zweifach antimonsaures Kali; eine approximative Analyse gab 9 p. c. Kali und 78 p. c. Antimonsäure darin an, was auch mit der von Figuier neuerlich angegebenen Zusammensetzung jenes Salzes übereinstimmt.

Wegen dieser Abscheidung von antimonsaurem Kali entwickelt die alkalische Flüssigkeit auf Zusatz von Säuren Schwefelwasserstoffgas. Wird sie durch Abdampfen concentrirt, so schiesst beim Erkalten ein farbloses Salz in langen nadelförmigen Krystallen an, welche auf den ersten Blick sich von den Krystallen des Kaliumsulfantimoniats sehr unterscheiden. Sie sind ausserdem luftbeständig, bedecken sich aber in kurzer Zeit mit einem braunen Ueberzug. Ihr Verhalten liess bald erkennen, dass sie einem Doppelsalze, von Kaliumsulfantimoniat und antimonsaurem Kali gebildet, angehören. Auf Zusatz von Säuren entwickelte sich höchstens eine Spur Schwefelwasserstoffgas, während ein hell orangefarbiger Niederschlag erfolgt, der ein Gemenge von Antimonsulfid und Antimonsäure (oder saurem Kalisalz) ist.

Mit kaltem Wasser übergossen, werden die Krystalle milchweiss, und während sich ein Theil auflöst, bleibt ein weisses Pulver zurück, welches viel schwerer auflöslich ist, auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure weiss gefällt wird, und sich ganz wie antimonsaures Kali verhält. In kochendem Wasser dagegen löst sich dieses Salz leicht und vollständig auf, wenn es nicht zufällig etwas zweifach antimonsaures Kali beigemengt enthält. Es enthält im krystallisirten Zustande Wasser, welches jedoch unter 100° nicht fortgeht. Von Erdsalzen, z. B. Chlorbaryum, wird seine Auflösung reichlich niedergeschlagen; filtrirt man die weisse Fällung von antimonsaurer Baryterde ab, so giebt die Flüssigkeit auf Zusatz von Säuren nicht blos einen Niederschlag von Antimonsulfid, sondern auch eine Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas.

Das Salz besteht aus:

Kalium	22,601	4	23,002
Antimon	37,803	4	37,863
Schwefel	18,195	8	18,889
Wasser	13,304	10	13,203
Sauerstoff als Verlust	8,097	6	7,043
	100		100,000

Demnach besteht die Verbindung aus 1 Atom Kaliumsulfantimoniat, und 1 Atom antimonsaurem Kali $= (3\ KS + Sb_2\ S_5 + 9\ aq.) + Ka\ O, Sb_2\ O_5$, aq.

Dieses Salz bildet sich auch bei der Bereitung des Kaliumsulfantimoniats aus Schwefelantimon, kohlensaurem Kali, Schwefel und Kalkhydrat, wenn man diese Substanzen mit Wasser digerirt oder kocht.

Es mag hier gleich die Bemerkung Raum finden, dass eine entsprechende Verbindung beim Natron sich nicht darstellen liess. Schon MITSCHERLICH hat beobachtet, dass beim Auflösen von Antimonsulfid in Aetznatron sich (saures) antimonsaures Natron sbsondert, und das gewöhnliche Sulfantimoniat aus der Auflösung krystallisirt.

Wird eine Auflösung von Antimonsulfid in Kalilauge verdünnt, und mit Kalibicarbonat oder mit kohlensaurem Ammonik versetzt, so erzeugt sich allmählig, ohne Gasentwicklung, ein kermesfarbiger Niederschlag, dessen Farbennüance jedoch variirt. Wurde das Fällungsmittel im Ueberschuss hinzugesetzt, so ist die abfiltrirte Flüssigkeit farblos, giebt aber auf Zusatz von Säuren immer noch etwas Schwefelantimon und Schwefelwasserstoff. Der Niederchlag ist übrigens schwer auszuwaschen, und das Waschwasser ist lange gelblich gefärbt.

Dies Verhalten des Antimonsulfids ist ganz analog dem des unterantimonigen Sulfids, dessen Auflösung in Kali unter denselben Umständen einen Niederschlag bildet.

Der bei 100° getrocknete Niederschlag besteht aus:

Kalium	3,06	
Antimon	55,40	
Schwefel	39,45	38,85
	97,91	

Die untersuchte Substanz war folglich ein Gemenge von Antimonsulfid und Kaliumsulfantimoniat in solchem Verhältniss, dass jenes etwa 11 Mal so viel Schwefel wie dieses enthielt; Antimonsäure aber enthielt sie nicht, wie ihr Verhalten im Wasserstoffgase gezeigt hat.

Erhitzt man Antimonsulfid mit einer hinreichenden Menge Kalilauge, so erfolgt eine vollkommene Auflösung, welche bei der Zersetzung durch Säuren kaum Spuren von Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Bei gewöhnlicher Temperatur scheint, wenigstens in kürzerer Zeit, keine Einwirkung von Antimonsulfid und kohlensaurem Kali auf einander statt zu finden. Erhitzt man aber bis zum Kochen, so erfolgen dieselben Erscheinungen, wie bei Anwendung von kaustischem Kali; es entwickelt sich Kohlensäure, es scheidet sich antimonsaures Kali ab, und die Flüssigkeit enthält Sulfantimoniat aufgelöst. Nur löst sich das antimonsaure Kali niemals vollkommen auf, weshalb die Flüssigkeit auf Zusatz von Säuren immer Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Eine Fällung von Antimonsulfid liess sich beim Erkalten der gesättigten Auflösung nicht bemerken.

Natriumsulfantimoniat. Dieses Salz ist unstreitig wegen seiner Anwendung zur Bereitung des officinellen Goldschwefels bei weitem das bekannteste der ganzen Reihe. Von seiner Darstellung gilt das beim Kaliumsalze Gesagte. Die von Mitscherlich gegebene Vorschrift liefert gleichfalls ein sehr reichliche Menge des Salzes.

Die farblosen oder schwach gelblichen Krystalle gehören bekanntlich dem regulären System, und zwar, was bei künstlichen Salzen selten der Fall ist, der hemiëdrischen Abtheilung desselben an.

Die Auflöslichkeit des Salzes wird sehr verschieden angegeben; nach Einigen soll es 3 Th. Wasser, nach Anderen nur ein gleiches Gewicht bei mittlerer Temperatur erfordern. R. fand, dass 1 Th. Salz sich in 2,9 Th. Wasser von etwa 15° C. auflöst. In Alkohol, selbst in mässig starkem, ist es unauflöslich. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser, nach dessen Entfernung das wasserfreie Salz als eine grauweisse Masse zurückbleibt, welche die Eigenthümlichkeit hat, an der Luft zu einem voluminösen Pulver zu zerfallen. Beim anfangenden Glühen kommt es in Fluss, ohne dass es, wenn der Zutritt der Luft verhindert wird, eine Zersetzung erfährt. Die geschmolzene leberbraune Masse löst sich nach dem Erkalten unter Abscheidung einer kleinen Menge Schwefelantimon in Wasser auf.

Die wässrige Auflösung des Natriumsulfantimoniats trübt sich an der Luft schon nach sehr kurzer Zeit, indem sich ein rothbraunes Pulver absetzt; doch geht die Zersetzung im Allgemeinen nur langsam von statten, so dass man selbst bei Anwendung kleinerer Quantitäten noch nach mehreren Monaten unzersetztes Sulfantimoniat in der Flüssigkeit findet.

Aus einer solchen Auflösung, welche länger als vier Monate in einem offenen Gefässe gestanden hatte, und von welcher das Abgeschiedene zu verschiedenen Malen durch Filtration getrennt worden war, schossen zuletzt ansehnliche Krystalle von kohlensaurem Natron an. Die übrige schwach gelbliche Lauge gab mit Säuren noch eine Fällung von Antimonsulfid und Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, von unzersetztem alkalischen Sulfantimoniat herrührend. Schwefelsäure enthielt sie nicht. Mit salpetersaurem

Silberoxyd erzeugte sie einen sehr starken Niederschlag, der, anfangs weiss, schnell gelb, orange, braun und endlich schwarz wurde, während in dem Filtrat durch salpetersaure Baryterde nun die Gegenwart von Schwefelsäure sich darthun liess. Die Flüssigkeit enthielt folglich neben dem kohlensauren auch unterschwefligsaures Natron.

Der zuvor erwähnte dunkel rothbraune Schwefelantimon-Niederschlag, welcher sich bei dieser freiwilligen Zersetzung der Auflösung bildet, scheint durchs Auswaschen in seiner Natur verändert zu werden, denn es dauert sehr lange, ehe die Waschwässer ihre gelbliche Farbe und den Gehalt an alkalischem Sulfantimoniat verlieren, wobei der Niederschlag zugleich eine hellere Färbung annimmt.

Der bei 150° getrocknete Niederschlag bestand aus:

Schwefel	30,11
Antimon	66,39
Natrium	1,94
	98,44

Das Fehlende ist bei einem so hygroskopischen Pulver, wie dieses, ohne Zweifel Feuchtigkeit. Nimmt man nun an, das Natrium sei als Natriumsulfantimoniat vorhanden, so gehören 3,58 Antimon und 3,58 Schwefel zu 1,94 Natrium, so dass 9,1 p. c. für jenes Salz in Rechnung kommen. Zieht man nun den Antimon- und Schwefelgehalt desselben von der ganzen Menge ab, so bleibt ein Rest, welcher in 100 Th. aus 70,3 Antimon und 29,7 Schwefel besteht, was, wie man leicht bemerkt, der Zusammensetzung des unterantimonigen Sulfids am nächsten kommt.

Die Zusammensetzung des Natriumsulfantimoniats ist von mehreren Seiten untersucht worden. Der Verf. fand:

Antimonsulfid	41,578	43,002	1	42,79
Schwefelnatrium	24,795	23,936	3	24,12
Wasser	33,627	33,062	18	33,09
	100.	100.		100,00

Der Unterschied zwischen dieser und SCHLIPPE's Formel liegt nur in 2 At. Wasser.

Um noch auf andere Weise, als die beim Kaliumsalze angeführte, die Bildung einer neutralen Verbindung zu versuchen, wurde eine concentrirte Auflösung des Salzes mit frisch gefälltem Antimonsulfid einige Zeit gekocht. Die heiss filtrirte Flüssigkeit setzte nur eine unbedeutende Menge Schwefelantimon ab, wahrscheinlich durch Einwirkung der Luft. Die Analyse der Auflösung zeigte indess, dass kein Antimonsulfid aufgelöst war.

Zu demselben Zweck wurde untersucht, wie viel Antimonsulfid eine Auflösung von Schwefelnatrium (durch Reduction von schwefelsaurem Natron

mittels Kohle bereitet) in der Siedhitze aufzunehmen vermag. Es wurde daher ein Ueberschuss von Antimonsulfid angewandt, und die Auflösung nach dem Filtriren durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Dabei ergab sich, dass nicht ganz so viel Antimonsulfid sich aufgelöst hatte, als nöthig gewesen wäre, weil vollkommene Sättigung auf diesem Wege wohl sehr schwer zu erreichen sein dürfte.

Das Verhalten des Natriumsulfantimoniats gegen Säuren betreffend, so ist dem darüber Bekannten noch hinzuzufügen, dass auch ein Strom von Kohlensäure (welche zu dem Versuche durch Erhitzen von Kalibicarbonat bereitet wurde) das Salz zersetzt. Nur die Kohlensäure der atmosphärischen Luft bedingt seine Zersetzung in letzterer. Man sieht dies sehr leicht, wenn man mittels des Aspirators Luft, welche durch einen Kaliapparat gegangen ist, durch die Auflösung treibt. Sie bleibt auch nach längerer Zeit vollkommen klar.

Ammoniumsulfantimoniat. Wird Antimonsulfid mit Ammoniak übergossen, so löst es sich darin schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller aber beim Erwärmen zu einer gelblichen Flüssigkeit auf, wobei jedoch stets ein geringer weisser Rückstand bleibt. Derselbe besteht jedoch nicht aus Schwefel allein, sondern auch aus Antimonsäure. Deswegen entwickelt auch die ammoniakalische Auflösung durch Säurezusatz etwas Schwefelwasserstoffgas. Von Kalibicarbonat wird sie nicht gefällt.

Um das Sulfantimoniat rein zu erhalten, löst man Antimonsulfid in Ammoniumsulfhydrat auf. Scheidet sich dabei ein weisses, Antimonsäure enthaltendes Pulver aus, so enthielt das Lösungsmittel freies Ammoniak. Bei dieser Darstellung wurde zur Erlangung einer gesättigten Verbindung ein Ueberschuss von Antimonsulfid und Siedhitze angewandt.

Die so erhaltene gelbe Auflösung des Ammoniumsulfantimoniats lässt sich ohne Zersetzung nicht concentriren; auch in Destillationsgefässen erhitzt, zerfällt sie zum Theil in ihre Bestandtheile. Zusatz von Alkohol bewirkt einen voluminösen Niederschlag von der Farbe des Schwefelantimons.

Bei Zerlegung eines Theils der Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure wurden 1,066 Antimonsulfid (worin 0,409 Schwefel) und 1,017 Salmiak erhalten, welche 0,6502 Schwefelammonium (worin 0,305 Schwefel) entsprechen. Dies Verhältniss zeigt hier ebenfalls eine nicht ganz vollkommene Sättigung der Basis mit Antimonsulfid an.

Barynmsulfantimoniat. Eine Auflösung von Barythydrat verhält sich gegen Antimonsulfid wie Kali, nur scheidet sich im Verhältniss mehr antimonsaure Baryterde ab. Zur Darstellung des Salzes wurde Antimonsulfid bis zur Sättigung in eine Auflösung von Schwefelbaryum eingetragen, und die gelbliche Flüssigkeit, da sie durch Abdampfen nicht gut zu krystallisiren

schien, mit Alkohol vermischt. Auf diese Art wurde das Baryumsulfantimoniat in weissen, sternförmig gruppirten, nadelförmigen Krystallen erhalten, welche an der Luft nicht zerfliessen, durch Abscheidung von Schwefelantimon jedoch bräunlich werden.

Demnach besteht das Salz aus:

Antimonsulfid	41,178	1	40,490
Schwefelbaryum	48,852	3	49,076
Wasser	9,906	6	10,434
	99,936		100,000

Die alkoholische Flüssigkeit, aus welcher das Salz krystallisirt war, enthielt nur Spuren von Baryt. Sie setzte beim Verdampfen etwas Schwefelantimon ab.

Durch Glühen eines Gemenges von schwefelsaurem Baryt, gewöhnlichem Schwefelantimon, Schwefel und Kohle gelang es nicht, die Verbindung darzustellen; denn in mehrern Versuchen trat die Masse an Wasser nur eine sehr geringe Menge Sulfantimoniat ab.

Strontiumsulfantimoniat. Die Darstellung war die des Baryumsalzes. Allein weder durch Abdampfen noch durch Zusatz von Alkohol wurden Krystalle erhalten; der letztere fällte es in Gestalt einer schweren ölähnlichen Flüssigkeit.

Die Schwefelmengen der Säure und Basis verhalten sich hier = 0,36 : 0,19. Dennoch ist nicht zu zweifeln, dass auch hier das Verhältniss = 5 : 3, also = 0,31 : 0,19 das richtige sein müsse.

Calciumsulfantimoniat. Kocht man Antimonsulfid mit Schwefelcalcium (Ca, durch Glühen von schwefelsaurem Kalk mit Kohle bereitet) und Wasser, so erhält man eine gelbe Auflösung des Calciumsalzes, welche sich, als man versuchte, sie zum Krystallisiren zu bringen, wie diejenige des Strontiumsalzes verhielt.

Antimonsulfid	33,7	1	34,37
Schwefelcalcium	66,3	3	65,63
	100.		100.

Magnesiumsulfantimoniat. Magnesiumsulfhydrat, dargestellt durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoffgas in ein Gemenge von Talkerdehydrat und Wasser, wurde mit einem Ueberschuss von Antimonsulfid behandelt. Die gelbe, nicht krystallisirende Flüssigkeit verhielt sich gegen Alkohol dem Ammoniumsalz gleich.

Die Schwefelmengen verhalten sich = 0,64 : 0,34, während das Verhältniss von 5 : 3 0,64 : 0,38 erfordert.

Ueber das Verhalten des Natriumsulfantimoniats gegen andere Metallsalze. Diejenigen Schwefelmetalle, welche in Wasser un-

auflöslich sind, bilden auch unauflösliche Sulfantimoniate, welche sich leicht aus Natriumsulfantimoniat und einem auflöslichen Metallsalz darstellen lassen. In allen Fällen aber, wo es genauer untersucht wurde, zeigte sich ein wesentlicher Unterschied in der Art der Fällung, bei dem Vorherrschen des einen oder des anderen Salzes. Nur wenn man das metallische Salz zu der Auflösung des Natriumsulfantimoniats allmählig hinzusetzt, und von letzterem nach der Fällung noch ein Theil unzersetzt vorhanden ist, nur dann erhält man das verlangte Sulfantimoniat im reinen Zustande. So beim Silber, Kupfer, Blei, Quecksilber, Zink und Nickel.

Wenn man hingegen umgekehrt das Schwefelsalz zu dem Metallsalz setzt, und dieses auch nach der Fällung vorwalten lässt, so erhält man einen Niederschlag, welcher wesentlich Sauerstoff enthält. Denn beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen entwickelt er einen anhaltenden Strom schwefliger Säure; durch kaustische Kaliauflösung zersetzt, giebt er auf Zusatz von Säuren einen Präcipitat von Antimonsäure. Bei der Darstellung dieser Körper enthält die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit stets freie Säure, und zwar in dem Grade, dass, wenn man mit dem Zusatz des Natriumsulfantimoniats fortfährt, zuletzt ein Zeitpunkt eintritt, wo Schwefelwasserstoffgas entwickelt und reines Antimonsulfid gefällt wird. Die grosse Mehrzahl derselben enthält 8 At. Metall (Silber, Kupfer und Blei), gegen 2 At. Antimon, 8 At. Schwefel und 5 At. Sauerstoff; es entstand nun die Frage: sind es Verbindungen von 1 At. metallischem Sulfantimoniat mit 5 Atomen Metalloxyd, oder sind es Gemenge (denn an Verbindungen dürfte wohl nicht zu denken sein) von 8 At. Schwefelmetall und 1 At. Antimonsäure? Für beide Ansichten sprechen Thatsachen, für die zuletzt angeführte aber ausserdem noch die Analogie der Arsenikverbindungen, so dass sie den Vorzug erhalten muss.

Die metallischen Sulfantimoniate werden also durch die Sauerstoffsalze desselben Metalls zersetzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig jedoch erst beim Erhitzen, so dass der Sauerstoff des Metalloxyds sich mit dem Antimon des Antimonsulfids zu Antimonsäure verbindet, während das Metall sich mit dem Schwefel zu Schwefelmetall vereinigt, welches mit dem übrigen schon vorhandenen und mit der Antimonsäure zugleich niederfällt.

Silbersulfantimoniat. Durch Fällung von salpetersaurem Silberoxyd mittels überschüssigen Natriumsalzes dargestellt, bildet es einen braunschwarzen Niederschlag, welcher so unlöslich ist, dass bei gut getroffenem Verhältniss des Fällungsmittels die Flüssigkeit weder Silber noch Antimon enthält. Nach dem Trocknen erscheint das Salz braun.

Silber	57,694	55,207	3	55,721
Schwefel	22,853	21,880	8	22,115
Antimon			2	22,164
				100.

Beim Erhitzen in einem kleinen Destillationsapparate entwickelte sich anfangs eine Spur schwefliger Säure; es sublimirte Schwefel. Der Rückstand betrug 96,17 p. c. Er ist folglich eine Verbindung, wie im dunkeln Rothgültigerz.

Das Silbersulfantimoniat wird von Kalilauge beim Erhitzen zerlegt; die Flüssigkeit ist gelb gefärbt, und giebt mit Säuren einen starken Niederschlag von Antimonsulfid, ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. Der Rückstand ist Schwefelsilber.

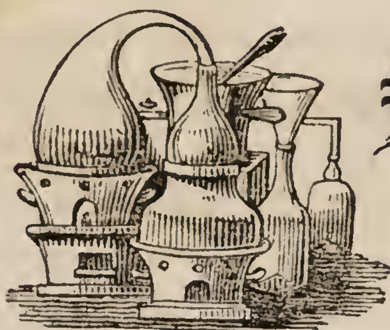
(Schluss folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Anemone nemorosa im wässrigen und alkoholischen Extracte ist von Fosbroke als ein gutes Ersatzmittel der Extracte der Sabadille und der Veratrinpräparate bei *Amaurosis* befunden worden. (*The Lancet* 1840 — 1841. *Vol. II. p.* 46.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



30. Juni 1841. №. 28.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

C. Rammelsberg über die Sulfantimoniate.

(Schluss.)

In eine ganz neutrale Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wurde Natriumsulfantimoniat getröpfelt, so dass noch Silbersalz unzersetzt war; das Ganze wurde einige Zeit im Sieden erhalten. Die Flüssigkeit reagirte nun deutlich sauer. Der Niederschlag wird durchs Trocknen schwarz. Beim Erwärmen mit Kalilauge wird er gleich dem reinen Sulfantimoniat zersetzt. Es scheidet sich reines Schwefelsilber ab, welches an verdünnte Salpetersäure nichts abgiebt, also kein Silberoxyd enthält, während die farblose alkalische Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure einen rein weissen Niederschlag von Antimonsäure (eigentlich zweifach antimonsaurem Kali) bildet.

Aus diesem Verhalten ergiebt sich, dass bei der Bildung des Körpers 5 At. Silberoxyd zersetzt wurden, so dass 5 At. Sauerstoff sich mit den 2 At. Antimon des Sulfantimoniats, und die 5 At. Schwefel mit 5 At. Silber verbunden haben; es sind also in diesem Körper 8 Atome Silber, 2 At. Antimon, 8 At. Schwefel, 5 At. Sauerstoff enthalten, wie auch die Analysen darthun.

Silber	75,184	75,135	74,503	8	74,39
Schwefel	9,674	10,536	10,570	8	11,07
Antimon	10,604		10,860	2	11,09
Sauerstoff				5	3,45
					100,00

Frühere Analysen von Präparaten, bei deren Darstellung der Niederschlag mit der silberhaltigen Flüssigkeit nicht gekocht worden war, hatten 71 bis 73 p. c. Silber und 13 bis 11 p. c. Schwefel gegeben.

Erhitzt man diese Substanz sehr gelinde, so verwandelt sie sich zum Theil in metallisches Silber; geschieht das Erhitzen (in verschlossenen Gefässen) jedoch schneller und stärker, so entwickelt sich sehr viel schweflige Säure, aber kein Schwefel; der Rückstand sintert bei Glühhitze zusammen, und ausserdem findet man eine nicht unbedeutende Menge Antimonoxyd in octaëdrischen und prismatischen Krystallen, theils am Glase sublimirt, theils den Glührückstand bedeckend. Dieser letztere ist ein Gemenge von Schwefelsilber, metallischem Silber, unterantimonigem Sulfid und Antimonoxyd, deren relative Mengen sehr von der Schnelligkeit und dem Grade des Erhitzens abhängen.

Bleisulfantimoniat. Es wurde wie das Silbersalz dargestellt. Es ist dunkelbraun von Farbe. Gegen Kaliauflösung verhält es sich wie jenes.

Blei	54,460	55,635	3	54,653
Schwefel	21,547	20,284	8	22,648
Antimon			2	22,699
				100,000

Bei der Darstellung dieses Salzes kann es leicht geschehen, dass, wenn man essigsaures Bleioxyd tropfenweise in das alkalische Sulfantimoniat giesst, dem Niederschlag dennoch etwas von der Verbindung sich beimengt, welche bei überschüssigem Bleisalze entsteht. Ein auf solche Art verunreinigtes Salz sieht dunkler aus, giebt bei der Analyse mehr Blei und weniger Schwefel, und beim Erhitzen merklich schweflige Säure.

Es ist bei der Darstellung des Bleisulfantimoniats deswegen unerlässlich, nach der Fällung stark umzuschütteln, oder besser, das Ganze in der Wärme zu digeriren.

Beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen verhält sich das Bleisulfantimoniat genau wie das Silbersalz; der geschmolzene Rückstand, in mehreren Versuchen 94 bis 96 p. c. ausmachend, ist diejenige Verbindung, welche in neuerer Zeit als Fossil an mehreren Orten aufgefunden und Boulangerit genannt worden ist. Danach müssten $94\frac{1}{3}$ p. c. erhalten werden. Gegen Kalilauge verhält es sich ebenfalls genau wie das Silbersalz.

Fügt man zu essigsaurer Bleioxydauflösung nur so viel Natriumsulfantimoniat nach und nach hinzu, dass noch unzersetztes Bleisalz vorhanden ist, und kocht dann den entstandenen dunklen Niederschlag sammt der Flüssigkeit eine Zeit lang, so erhält man ein Produkt, welches dem beim Silber angeführten in jeder Hinsicht entspricht.

Blei	69,842	68,147	8	73,56
Schwefel	10,820	12,272	8	11,43
Antimon		12,646	2	11,45
Sauerstoff			5	3,56
				100.

Beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen erhält man aus diesem Körper ähnliche Produkte, wie sie beim Silber erwähnt wurden; viel schweflige Säure; der Rückstand ist bleigrau, halb geschmolzen, mit krystallisirtem Antimonoxyd bekleidet; er enthält neben PbS und Sb_2 S_3 vielleicht eins der beiden von Bredberg beschriebenen Subsulfurete.

Kupfersulfantimoniat. Zur Darstellung diente schwefelsaures Kupferoxyd, welches aus dem Natriumsalze das Kupfersulfantimoniat als einen dunkelbraunen Niederschlag fällte.

Kupfer	25,500	27,016	3	26,922
Schwefel	36,802	37,192	8	36,498
Antimon	35,042	35,792	2	36,580
	97,344	100.		100.

Durch Kaliauflösung erleidet dieses Salz genau dieselbe Zersetzung wie das Silber- und Bleisalz. Beim Erhitzen liefert es freien Schwefel, und einen in schwacher Glühhitze geschmolzenen Rückstand, dessen Gewicht in einem Versuche 80,98 p. c. betrug. Daraus scheint hervorzugehen, dass fast die Hälfte des Schwefels sich verflüchtigt, und der Rückstand ein Sulfantimoniat von Kupfersulfuret darstellt, worin die Säure doppelt so viel Schwefel als die Basis enthält.

Fällt man überschüssiges schwefelsaures Kupferoxyd durch Natriumsulfantimoniat, so erhält man ebenfalls einen braunschwarzen Niederschlag, welcher neben reinem Kupfersulfantimoniat noch sauerstoffhaltige Verbindungen enthält, jedoch in ganz unbestimmten Verhältnissen. Erhitzt man aber das Ganze nach der Fällung zum Kochen, so verwandelt sich die braunschwarze Farbe des Niederschlags in eine grünlichschwarze, und man hat nun eine in der Zusammensetzung der beim Silber und Blei beschriebenen ähnliche Substanz.

Kupfer	45,328	43,951	8	45,96
Schwefel	22,522	21,393	8	23,37
Antimon	21,663	20,641	2	23,42
Sauerstoff			5	7,25
				100.

Ein anderer Versuch hatte selbst nur 42,7 p. c. Kupfer, und Proben, bei deren Darstellung keine erhöhte Temperatur angewendet worden, gar nur 35,4 bis 36,9 p. c. Kupfer geliefert. Zu Kaliauflösung verhält sich dieser

Körper wie die früheren. Eben so beim Erhitzen in Destillationsgefässen; der Rückstand schmolz bei schwacher Glühhitze vollkommen und erstarrte zu einer schwarzgrauen metallisch glänzenden Masse. Diese letztere enthält nach möglichster Entfernung des anhängenden Antimonoxyds:

Kupfer	58,07	12	58,11
Schwefel	20,55	9	22,17
Antimon	19,35	2	19,72
	97,97		100,00

Quecksilbersulfantimoniat. Mit Quecksilberoxydulsalzen erhält man einen schwarzen Niederschlag, man mag das eine oder das andere Fällungsmittel im Ueberschuss anwenden.

Mit Quecksilberoxydsalzen, z. B. dem Chlorid, erhält man das proportionale Sulfantimoniat wiederum nur bei vorwaltendem Natriumsalz, in welches man die Auflösung des Chlorids tröpfelt.

Setzt man dagegen Natriumsulfantimoniat zu einem grossen Ueberschuss von Quecksilberchlorid, so erhält man eine weisse Fällung, in welche sich auch das schon gebildete orangefarbige Sulfantimoniat durch Erhitzen mit Quecksilberchloridauflösung verwandelt.

Diese Verbindung wird von den einfachen Säuren wenig angegriffen, von Königswasser aber leicht aufgelöst. Durch Uebergiessen mit Kalilauge wird sie sogleich geschwärzt, indem sich reines Schwefelquecksilber ausscheidet; übersättigt man die alkalische Flüssigkeit mit Salpetersäure, so fällt Antimonsäure nieder, während Silbersalze in dem Filtrat die Gegenwart von Chlor anzeigen. Dieser letztere Umstand, verbunden mit der eigenthümlichen Farbe des Niederschlags, sprechen dafür, dass er keinesweges ein Gemenge sei, sondern eine feste Verbindung, und zugleich bemerkt man bei seiner Bildung die grosse Analogie, welche das Verhalten der Sulfantimoniate mit dem des Schwefel- und Phosphorwasserstoffs gegen Quecksilberoxydsalze darbietet, wenn diese im Ueberschuss vorhanden sind. Allein er enthält ausserdem noch Quecksilberoxyd chemisch gebunden. Denn beim Erhitzen in einer Retorte giebt er schweflige Säure, färbt sich dunkel, es sublimirt dabei metallisches Quecksilber und es destillirt Antimonchlorid über; in der Retorte bleibt schwarzes Schwefelquecksilber, welches bei verstärkter Hitze gleichfalls vollkommen flüchtig ist. Auch wenn man die Substanz in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, so bildet sich etwas schweflige Säure, jedoch nur im Anfange, da sie später durch den zugleich entstehenden Schwefelwasserstoff zersetzt wird, denn in dem Wasser der Vorlage setzt sich Schwefel ab.

Quecksilber	70,218	9	70,14
Schwefel	9,676	8	9,91
Antimon	9,600	2	9,93
Chlor	8,992	6	8,17
Sauerstoff	1,514	3	1,85
	100.		100.

Diese Zahlen führen zu der Annahme, dass in der Verbindung enthalten seien: 1 At. Antimonsulfid, 3 At. Schwefelquecksilber, 3 At. Quecksilberchlorid und 3 At. Quecksilberoxyd.

Zinksulfantimoniat. Durch Eintröpfeln einer Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd in diejenige des Natriumsalzes wird es als dunkel orangefarbiger Körper erhalten, welcher sich beim Erhitzen in der Flüssigkeit auflöst; beim Auswaschen geht er zum Theil durchs Filter. Der Niederschlag, welcher bei Anwendung von überschüssigem Zinksalz erhalten wird, besitzt fast dieselbe Farbe. Er wurde mit der Flüssigkeit einige Zeit gekocht. Nach dem Trocknen bildet er eine braunrothe Masse von glänzendem Bruch. Diese Verbindung wird schon von Chlorwasserstoffsäure zersetzt; nach einigem Kochen ist alles aufgelöst. Auch von Kalilauge erleidet sie eine Zersetzung, so dass reines Schwefelzink zurückbleibt, während die gelbe Flüssigkeit auf Zusatz von Säuren unter schwacher Schwefelwasserstoffentwicklung einen Niederschlag von Antimonsulfid giebt, welcher sich in Ammoniumsulfhydrat vollkommen auflöst.

Die geringe Schwefelwasserstoffentwicklung, so wie das Verhalten in der Hitze zeigen, dass die Verbindung Sauerstoff enthalten müsse.

Zink	30,851	4	32,68
Antimon	30,808	2	32,68
Schwefel	33,175	8	32,61
Sauerstoff		1	2,03
			100.

Betrachtet man die Substanz nach Analogie der früher beschriebenen ähnlichen Körper, so muss man sie für ein Gemenge von Zinksulfantimoniat mit Schwefelzink und Antimonsäure halten.

Beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen sublimirte Schwefel, und es entwickelte sich viel schweflige Säure; der halbgeschmolzene Rückstand war röthlichgrau und glänzend; in einem Versuche betrug er 82,9 p. c., was, mit der vorher gefundenen Zusammensetzung verglichen, zeigen würde, dass die Hälfte des Schwefels fortgegangen sei.

Eisensulfantimoniat. Dieses Salz, aus schwefelsaurem Eisenoxydul und dem Natriumsalze als ein schwarzer Niederschlag erhalten, ist sehr leicht

zersetzbar; schon auf dem Filtrum färbt es sich grau, und nach kurzem Aufbewahren rostgelb.

Setzt man zu der Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes (es wurde krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydammoniak gewählt) Natriumsulfantimoniat, so entsteht ein grünlich gelbbrauner Niederschlag, so lange die Flüssigkeit noch überschüssiges Eisen enthält. Dabei wird sie aber entfärbt, und man findet in ihr, bei richtig getroffenem Zusatz des Schwefelsalzes, kein Eisenoxyd, sondern nur Oxydul. Der erwähnte Niederschlag enthält gar kein Eisen, sondern ist ein Gemenge von Antimonsulfid und Schwefel. Zwei Versuche bestimmten die Gesammtmenge des Schwefels in ihm zu 49,585 und 50,283 p. c. Daraus geht hervor, dass er gegen 1 At. Antimon 4 At. Schwefel enthält.

Der schwarze Niederschlag, welcher beim Eintröpfeln des alkalischen Schwefelsalzes in die Eisenoxydauflösung niederfällt, ist vielleicht das Sulfantimoniat von Eisensesquisulfuret.

Mangansulfantimoniat. Setzt man zur Auflösung des Natriumsulfantimoniats eine kleine Menge schwefelsaures Manganoxydul, oder umgekehrt, so entsteht in beiden Fällen anfangs nur eine schwache weisse Trübung, bald aber ein starker rothbrauner Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen mit der Flüssigkeit nicht verändert, aber beim Auswaschen und noch mehr beim Trocknen durch Oxydation röthlichgrau wird.

Nickelsulfantimoniat u. Kobaltsulfantimoniat sind schwarze Niederschläge, beim Vorwalten des einen wie des andern Fällungsmittels, welche von Chlorwasserstoffsäure beim Erhitzen zersetzt werden, und sich beim Aufbewahren an der Luft nach und nach oxydiren.

Kadmiumsulfantimoniat ist ein hell orangefarbiger Niederschlag; bei überschüssigem Kadmiumsalz ist der Niederschlag etwas dunkler, und wird unter der Flüssigkeit bei längerem Stehen rothbraun.

Wismuthsulfantimoniat ist wegen der sauren Beschaffenheit der Wismuthauflösungen schwer frei von $\overset{\prime}{\mathrm{Bi}}$ und $\overset{\prime\prime}{\mathrm{Sb}}$ zu erhalten; es ist dunkelbraun.

Zinnsulfantimoniat, mittels Zinnchlorür dargestellt, besitzt eine gelbbraune Farbe.

Uransulfantimoniat, mittels Ammonium-Uranchlorid erhalten, ist gleichfalls gelbbraun.

Bei der Fällung von Chrom(ammoniak)alaun durch Natriumsulfantimoniat erhält man unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung einen orangefarbigen Niederschlag, wahrscheinlich ein Gemenge von Antimonsulfid und Chromoxyd.

Verhalten des Natriumsulfantimoniats zum Brechweinstein. Es ist bemerkenswerth, dass, wenn man das Schwefelsalz zur Brechweinsteinauflösung setzt, anfangs eine rothe Färbung, bald aber ein orangefarbiger Niederschlag erfolgt. Beim Uebergiessen desselben mit Kalilauge bleibt ein gelber Rückstand, welcher aus Schwefelnatrium-Antimonoxyd und Antimonoxyd-Kali besteht.

In höherer Temperatur schmilzt die Substanz sehr leicht zu einer metallischglänzenden schwarzen Masse, welche an den Kanten mit rother Farbe durchscheinend ist, und auch ein rothes, in erhitzter Chlorwasserstoffsäure vollkommen auflösliches Pulver liefert.

Antimon	72,77	71,75	71,79	4	74,49
Schwefel		19,86	20,05	4	18,58
Sauerstoff			6,72	3	6,93
			98,56		100.

Diese Zusammensetzung lässt sich durch $Sb_2 S_4 + Sb_2 O_3$ oder $Sb_2 S_5 + 2 Sb_2 S_3 + 2 Sb_2 O_3$ ausdrücken, wobei wohl nur an Gemenge zu denken ist. Die Bildung erklärt sich leicht.

Um die Ansicht des Verf. von der Constitution der Niederschläge, welche Sulfantimoniate in überschüssigem Metallsalze geben, nach welcher nämlich der Sauerstoff darin allein an das Antimon gebunden ist, zu beweisen, wurden noch folgende Versuche angestellt:

Bei der Eigenschaft der Arseniksäure, in Wasser sehr auflöslich zu sein, und bei der grossen Analogie, welche die Sulfarseniate mit den Sulfantimoniaten zeigen, schien das Verhalten der ersteren zu Metallsalzen die Erklärung der beim Antimon eintretenden Erscheinungen in sich zu enthalten, und gab auf diese Art zu den nachstehenden Versuchen Anlass.

Das dazu benutzte Natriumsulfarseniat wurde durch Kochen eines Gemenges von 1 Th. Schwefel, $1\frac{1}{2}$ Th. Operment und 8 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron dargestellt. Die erhaltenen Krystalle wurden nochmals umkrystallisirt und der Analyse unterworfen.

Arseniksulfid	37,32	38,50	1	38,08
Schwefelnatrium	28,52	28,60	3	28,89
Wasser	34,16	32,90	15	33,03
	100.	100.		100.

Als eine Auflösung von diesem Salze mit einem Ueberschuss von schwefelsaurem Kupferoxyd längere Zeit im Kochen erhalten wurde, so zeigte es sich, dass der dabei entstandene schwarze Niederschlag nichts als Kupferbisulfuret war, denn in zwei Versuchen lieferte er 62,79 und 63,69 p. c. Kupfer gegen 31,82 und 33,71 p. c. Schwefel. Dagegen ergab sich,

dass die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit sämmtliches Arsenik als Arseniksäure aufgelöst enthielt.

Bei Anwendung von essigsaurem Bleioxyd findet dasselbe statt, nur mengt sich dem Niederschlage viel arseniksaures Bleioxyd bei, weil diese Verbindung in Essigsäure nur wenig auflöslich ist. Es ist demnach erwiesen, dass metallische Sulfarseniate durch überschüssiges Sauerstoffsalz zersetzt werden, so dass Arseniksäure entsteht und reines Schwefelmetall zurückbleibt. Die Analogie führt also dahin, bei den Sulfantimoniaten dasselbe Verhalten anzunehmen.

Uebergiesst man Antimonsulfid mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so wird es sogleich braun, und beim Erhitzen schwarz. Es wurde ein Ueberschuss vom Silbersalze genommen, und das Ganze kurze Zeit gekocht. Nach dem Filtriren und Auswaschen wurde der schwarze Niederschlag mit Kalilauge digerirt, er lieferte dabei Schwefelsilber und eine gelbe Flüssigkeit, welche von Säuren ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas orange gefällt wurde. Wenn sich also aus Antimonsulfid und salpetersaurem Silberoxyd Silbersulfantimoniat bildet, so muss sich zugleich auch Antimonsäure bilden. Ein kleiner Theil derselben scheidet sich aus der silberhaltigen Flüssigkeit beim Stehen ab. Antimonsulfid verhält sich zu schwefelsaurem Kupferoxyd durchaus eben so; nur war die Abscheidung von Antimonsäure aus dem kupferhaltigen Filtrat noch deutlicher. *

Da die Bildung von Antimonoxyd beim Erhitzen jener Niederschläge, welche durch alkalische Sulfantimoniate in Metallauflösungen entstehen, im ersten Augenblick gegen die Präexistenz der Antimonsäure in derselben zu sprechen schien, so wurden Gemenge von 8 At. Schwefelmetall (CuS, AgS, PbS, aus den Salzen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt) und 1 At. Antimonsäure gemacht, und diese Gemenge in verschlossenen Gefässen erhitzt. Dabei verhielten sie sich durchaus wie jene Niederschläge, d. h. sie entwickelten schweflige Säure unter gleichzeitiger Bildung von Antimonoxyd. Beide Substanzen bilden sich aber auch, wenn man Schwefel allein mit Antimonsäure erhitzt.

Aus 3 Th. schwefelsaurem Kupferoxyd wurde reines Kupfersulfantimoniat dargestellt, und zu dem ausgewaschenen Niederschlage das aus 5 Th. schwefelsauren Kupferoxyds durch Kali gefällte und gleichfalls ausgewaschene Kupferoxyd gemischt. Nach dem Trocknen wurde ein Theil dieser Mengung in verschlossenen Gefässen erhitzt, wobei die Produkte genau die nämlichen waren, welche der fragliche Niederschlag, aus Natriumsulfantimoniat und

* Der weisse Niederschlag war nicht antimonsaures Kupferoxyd, sondern reine Antimonsäure.

überschüssigem schwefelsauren Kupferoxyd in der Kochhitze gefällt, gegeben hatte. Auch zu Kalilauge verhielt sich jenes Gemenge genau wie dieser Niederschlag, woraus man deutlich sieht, dass weder die Produkte des Erhitzens, noch die Reaction gegen Kali über die Constitution der Niederschläge zu entscheiden vermögen. (*Pogg. Ann. LII. S.* 193 — 242.)

II. Kopp über Schröders Arbeit über Atomvolumen.

Die frühern Arbeiten von Kopp haben wir im Centralbl. 1840 S. 849 ff., die von Schröder Centralbl. 1841 S. 168 ff. mitgetheilt, auch bereits angeführt, wie Löwig gezeigt hat, dass sich Schröders Annahmen auch anders interpretiren lassen. Eben dieser Einwand, dass die Schröder'schen Formeln keineswegs die einzig möglichen, daher auch nicht nothwendig die wahren sind, führt Kopp auf folgende Weise weiter aus:

Aufgestellte Formeln für die Zusammensetzung der Körper nach Atomvolumen sind dann als die richtigen erwiesen, wenn ihre Ergebnisse mit denen der zuverlässigsten Beobachtungen übereinstimmen, und wenn ausser diesen Formeln keine andern mit derselben Wahrscheinlichkeit sich für dieselbe Beobachtung aufstellen lassen.

Die von Schröder gegebenen Formeln entsprechen meist der ersteren Forderung, allein der letzteren entsprechen sie im Allgemeinen nicht.

Man kenne das specifische Gewicht D, das Atomvolum $\mathfrak{V}$ einer Verbindung, man kenne die spec. Gewichte, die Atomvolume ihrer Bestandtheile; seien die letzteren V, V_1, oder V, V_1, V_{11}, je nachdem die Verbindung eine binäre ist, oder man Ursache hat, mehr als zwei Bestandtheile in ihr als gleich nähere anzusehen. Sei das spec. Gewicht, nach der Archimedischen Formel hypothetisch berechnet $= d$. Man kann nun das Verhältniss von d zu D so ansehen, als ob die ganze Verbindung eine Volumveränderung erleide. Dies ist die ältere Ansicht. Schröder fasst die Sache anders auf. Er sagt: Wenn D anders ist als d, so ändert nicht die Verbindung als solche ihr Volum, sondern jeder Bestandtheil kann sein Volum ändern, jedes Atomvolum kann geändert werden, und die Summe der so geänderten Atomvolume der Bestandtheile giebt das Atomvolum der Verbindung. Je nachdem man also nähere Bestandtheile in diese anzunehmen hat, ist

$$V x + V_1 x_1 \ldots = \mathfrak{V}.$$

wo x, x_1 . . . die Verhältnisse bedeuten, in welchen sich die Atomvolume der Bestandtheile ändern.

Nach der älteren Ansicht suchte man einen Volumsveränderungscoëfficienten, nach der neueren mehrere, so viele, als nähere Bestandtheile in der

Verbindung sind. Sämmtlich sind sie unbekannt; der eine Veränderungscoëfficient kann = 1 sein, ist es oft nach SCHRÖDER, allein wenn auch in häufigen, doch immer nur in speciellen Fällen.

Man hat also nach der SCHRÖDER'schen Ansicht, die höchst wahrscheinlich viel Wahrheit in sich schliesst, mindestens zwei unbekannte Grössen aufzufinden, allein man hat nur eine Bedingungsgleichung. Also ist die Aufgabe unbestimmt. Nach SCHRÖDER ist zwar x oder x_1, wenn es nicht = 1 ist, = $\frac{3}{2}$ oder $\frac{2}{3}$ oder $\frac{3}{4}$ ..., einfache Verhältnisszahlen. Aber giebt es eine Gränze dafür? SCHRÖDER hat noch $\frac{5}{6}$, $\frac{6}{5}$, $\frac{8}{5}$, ja $\frac{8}{9}$. Und diese Annahme macht die unbestimmte Aufgabe noch nicht zur bestimmten. — SCHRÖDER stellte durch Tatonniren viele Formeln dar, die zwar den angeführten Beobachtungen entsprechen, von denen aber in keiner Weise bewiesen ist, dass sie die einzig möglichen richtigen sind.

So ist z. B. für die Oxyde MO_2 auch folgende Erklärung möglich:

Zieht man von den Atomvolumen vieler Metalloxyde MO das Atomvolum von M ab, so bleibt der Rest 33,8. Was ist natürlicher, als dass man, von dem Atomvolum eines Metalloxyds MO_2 das Atomvolum von M abgezogen, den Rest 2 × 33,8 = 67,6 erwartet? Und diese Erwartung bestätigt sich; die ihr gemäss geführte Rechnung giebt so genau stimmende Resultate, wie die vorhergehenden Formeln SCHRÖDER's. Nach der neuen Betrachtung ist in den Oxyden MO_2 jedes Atom Sauerstoff mit dem Volum 33,8 enthalten, wie in Oxyden MO. Sie giebt folgende Formeln:

1 Atomvolum Titan	=	57,3
2 Atomvolume Sauerstoff	=	67,6
1 Atomvolum Titansäure	=	124,9
1 Atomvolum Molybdän	=	69,6
2 Atomvolume Sauerstoff	=	67,6
1 Atomvolum Molybdänoxyd	=	137,2
$\frac{2}{3}$ Atomvolum Zinn	=	67,2
2 Atomvolume Sauerstoff	=	67,6
1 Atomvolum Sauerstoff	=	134,8
$\frac{2}{3}$ Atomvolum Antimon	=	80,3
2 Atomvolume Sauerstoff	=	67,6
1 Atomvolum antimonige Säure	=	147,9

Man kann nun mit demselben Rechte sagen: die Oxyde MO_2 sind nach Atomvolumen zusammengesetzt $M_x\ O_2^2$ (wo x unter den angeführten Fällen in zweien, bei Titansäure und Molybdänoxyd = 1 ist), als SCHRÖDER sagt: sie sind zusammengesetzt $M_x\ O_1^2$ (wo x auch in zwei Fällen, bei Zinnoxyd und antimoniger Säure = 1 wird).

Die Manganoxydulsalze sind isomorph mit den Kupferoxydsalzen. Schröder giebt daher für das Manganoxydul die Formel $Mn\,O_{\frac{3}{2}}$.

Die Salze von Manganoxydul sind aber auch mit denen von Zinkoxyd isomorph.

Das Zinkoxyd hat die Zusammensetzung nach Schröder:

1 Atomvolum Zink	=	58,8
1 Atomvolum Sauerstoff	=	33,8
1 Atomvolum Zinkoxyd	=	92,6

Das Atomvolum des Zinkoxyds kommt also dem des isomorphen Manganoxyduls sehr nahe. Warum soll nicht für letzteres die Formel richtiger sein: $Mn_{\frac{4}{3}}\ O_2$. Es wäre danach:

$\frac{4}{3}$ Atomvolum Mangan	=	57,6
1 Atomvolum Sauerstoff	=	33,8
1 Atomvolum Manganoxyd	=	91,4

Es correspondirt so mit dem Zinkoxyd durch Gleichheit des Atomvolums im Ganzen wie in den Theilen.

Wir übergehen die weiteren Beispiele.

Was hier von Verbindungen aus zwei näheren Bestandtheilen weiter ausgeführt wurde, gilt in noch viel höherem Grade von denen aus drei näheren. Die Unsicherheit ist bei diesen noch viel grösser.

Dies thut indess der Wichtigkeit der von Schröder entdeckten häufigen Constanz des Restes, der durch Abziehen des Atomvolums eines analogen Bestandtheils von dem einer analogen Verbindung entsteht, keinen Eintrag. Diese bleibt als höchst merkwürdig stehen, und wird wohl den Schlüssel zu weiteren Forschungen abgeben. — Diese Forschungen müssen jetzt dahin gehen, die unbekannten Umstände zu entdecken, welche die fehlenden Bedingungsgleichungen liefern, ohne welche die obige Gleichung eine unbestimmte bleibt. Die so bedingenden Umstände müssen mit der Anzahl der nähern Bestandtheile in einer Verbindung zunehmen.

Bei diesen Arbeiten ist es unumgänglich nöthig, die schon vorhandenen Dichtigkeitsbestimmungen zu benutzen, kann man nicht hier nur auf eigene Beobachtungen gehen. Allein die Auswahl der Angaben, auf welche man eine Betrachtungsweise stützt, welche oft für denselben Körper so verschieden sind, muss mit Sorgfalt geschehen. Der Verf. hat in seinen Arbeiten fast stets alle Angaben, die ihm bekannt waren und von einiger Glaubwürdigkeit schienen, aufgeführt. Schröder hat sich stets nur an eine gehalten. Wer dies letztere thun will, der muss indess stets nur diejenige Angabe aufführen, deren Richtigkeit ihm aus andern Gründen, als aus der Uebereinstimmung mit einer Formel gefolgert werden, die selbst erst durch die Uebereinstimmung mit der Angabe Wahrscheinlichkeit erhält. Schröder hat diesen letzten

Punkt nicht genug beachtet. Sind gleich viele von den Angaben, auf welche er sich stützt, unbestreitbar die glaubwürdigsten, so hat er doch auch viele andere benutzt, und sie dadurch, dass er sie mit den Ergebnissen seiner Theorie in Uebereinstimmung fand, gewissermassen bestätigt.

Man hat über die Dichtigkeit von Kalkerde und Bittererde mehrere Angaben. Kirwan gab im vorigen Jahrhundert das specifische Gewicht der Bittererde, wie das der Kalkerde zu 2,3 an. Karsten fand mit den Hülfsmitteln der neuern Wissenschaft das spec. Gewicht der beiden Substanzen auch nahe gleich; das der Kalkerde = 3,160, das der Bittererde = 3,200. Als gemeinsames Resultat, da die Ursache der Differenzen wohl nur in der Verschiedenheit der Methode der Dichtigkeitsbestimmung liegt, geht aus diesen Versuchen nur hervor, dass Kalkerde und Bittererde nahe gleiches spec. Gewicht, mithin nicht gleiches Atomvolum haben; aber in keiner Weise darf man, wie dies Schröder that, für die Kalkerde die Bestimmung Karsten's, für die Bittererde die Kirwan's nehmen, und so eine Gleichheit des Atomvolums für beide Substanzen erzwingen.

Die Uebereinstimmung der Schröder'schen Formeln mit den Resultaten der von ihm citirten Versuche ist sehr gross; die Unsicherheitsgränze der Beobachtungen scheint grösser zu sein, als die Gränze, innerhalb welcher seine Formeln von den von ihm angeführten Beobachtungen abweichen; aber die Uebereinstimmung ist in manchen Fällen etwas gewaltsam herbeigezogen durch die Annahme von Volumsveränderungen im Verhältniss $\frac{6}{5}$, $\frac{8}{5}$, $\frac{8}{9}$ ..., oder dass sich 3 Volume zu $\frac{8}{5}$ verdichten sollen. Schröder sieht als noch eine Quelle von Differenzen zwischen Formel und Erfahrung den Umstand an, dass jeder Körper in isomeren Modificationen existiren könne, von verschiedenem specifischen Gewicht, und dass die meisten Dichtigkeitsbestimmungen mit Mengungen aus solchen Modificationen angestellt worden seien. Wenn man aber bedenkt, dass, um ein chemisches Präparat darzustellen, meist sich fast jeder derselben Methode bedient, so erscheint es doch wahrscheinlicher, die Ursache der Abweichungen der einzelnen Angaben über das specifische Gewicht eines und desselben Körpers nicht einem mehr oder minder statthabenden Vorherrschen einer Modification, sondern, die Präparate wirklich rein vorausgesetzt, den verschiedenen Methoden das spec. Gewicht zu bestimmen und besonders der Verschiedenheit des Aggregatzustandes, in dem der zu untersuchende Körper sich befindet, zuzuschreiben.

Schröder's Annahme, die Abweichungen der Beobachtungen unter einander durch das Vorhandensein von Isomerie erklären zu wollen, scheint mindestens zu früh, jedenfalls jetzt noch nicht von Nutzen für die neue Theorie. Schröder hat die Formeln für die verschiedenen isomeren Modificationen desselben Körpers angegeben, allein er hat die Fälle ausgelassen,

welche am ersten zu der Annahme berechtigen (z. B. Arragonit und Kalkspath), auch andere Fälle nicht berührt, die noch einigermassen wenigstens die Möglichkeit von Isomerie anzeigen konnten. Das specifische Gewicht vom Chlorsilber und Chlorblei nimmt durch Schmelzen ab, nicht zu, wie man wohl erwarten könnte. Es ist zu bedauern, dass gerade für diese Körper SCHRÖDER Beobachtungen für wahr angenommen hat, welche diese Verschiedenheiten gar nicht berücksichtigen und von den besseren (BOULLAY's und KARSTEN's) ausserordentlich abwichen. Misst man KARSTEN's Versuchen Glauben bei, und auch SCHRÖDER's Formeln, so hat man gleich für jeden dieser drei isomere Modificationen. Man bedenke, wenn aus jeder halb glaubwürdigen Dichtigkeitsbestimmung, auf welche man irgend eine damit stimmende Formel basiren kann, eine besondere Modification folgen soll, wie die Chemie mit einem Zauberschlage zu einer unübersehbaren Menge isomerer Modificationen gelangen würde. — Die Muthmassungen SCHRÖDER's über isomorphe Modificationen der Chlormetalle, vieler schwefelsauren Salze, vieler Oxyde sind noch weit unbegründeter. Solche Modificationen können statt haben. Aber bei dem Entstehen einer Betrachtungsweise ist es nicht gut, gleich alle irgend möglich muthmasslichen Nebenumstände in Rechnung ziehen zu wollen; man kann dann Alles, auch das Fehlerhafteste, unter Formeln bringen, allein die Sicherheit der Betrachtung, die Wahrscheinlichkeit der Theorie leidet unter so vielen Annahmen. *(POGG. Ann. LII. S.* 243—261.)

Kleinere Mittheilungen.

Eisensäure. Wenn man, nach FREMY, ein Gemenge von Eisenoxyd und Kali, oder besser eins von Eisenoxyd mit Salpeter und Kali, oder auch Kaliumhyperoxyd eine Zeit lang lebhaft rothglüht, so erhält man eine braune Masse, die, mit Wasser behandelt, eine sehr schön violettrothe Lösung giebt. Die in dieser Lösung enthaltene Verbindung entsteht auch auf nassem Wege, wenn man Chlor in eine sehr concentrirte Kalilauge leitet, in welcher Eisenoxydhydrat schwebt. Die auf eine oder andere Weise dargestellte Verbindung ist schön violett, sehr löslich in reinem Wasser, unlöslich dagegen in sehr alkalischem Wasser, worin sie einen braunen Niederschlag bildet, der sich in reinem Wasser wieder mit Purpurfarbe löst. Sie scheint weniger stabil, als das mangansaure Kali. Unter gewissen Umständen (z. B. mit der Zeit in vielem Wasser) zerfällt sie bei gewöhnlicher Temperatur in Eisenoxyd, das zu Boden fällt, und in Sauerstoff, der entweicht, während alle Farbe verschwindet. Eine Temperatur von 100° bewirkt dieselbe Zersetzung augenblicklich. Von allen organischen Stoffen wird sie zersetzt, daher es unmöglich ist, ihre Lösung zu filtriren. Bisher gelang es nicht, die Verbindung zu isoliren. So wie man die rothe Lösung mit Säure versetzt und bis zur Sättigung des Kali's gelangt ist, wird Eisenoxyd gefällt und Sauerstoff entbunden. *(POGG. Ann. LII. S.* 268.)

Faserstoff und Eiweiss. Nach einem Briefe von LIEBIG an DENIS hat der erstere die Angaben des letztern über die Identität von Faserstoff und Eiweiss vollkommen bestätigt gefunden. Es gelang, reinen Faserstoff bei 50 — 60° in einer gesättigten Salpeterlösung vollständig aufzulösen (ohne Aetzkalizusatz), und die Auflösung hatte alle Eigenschaften des Eiweisses. Gekochter Faserstoff löst sich nicht auf. Aus neutralisirtem Serum wird das Eiweiss durch Wasser in Kügelchen gefällt. Nach Zusatz von wenig Aetzkali wird das Eiweiss durch Alkohol mit allen Eigenschaften des Käsestoffs gefällt. *(Journ. des conn. medic.* 1841. *Mai p.* 252.)

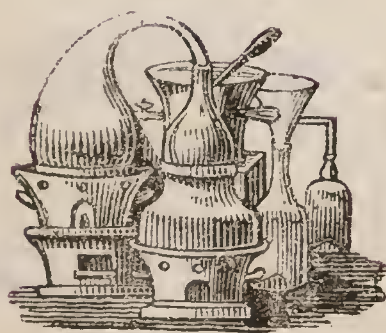
Intelligenz-Blatt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches
Central-Blatt

für

1841.



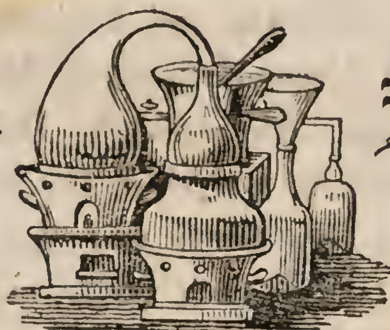
Zwölfter Jahrgang.

Zweiter Band,
von No. 29. bis No. 59.

Mit einer Steindrucktafel.

Leipzig,
Verlag von Leopold Voss.

Pharmaceutisches Central Blatt.



3. Juli 1841. **№. 29.**

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Kopp über den Zusammenhang der Krystallform mit dem Atomvolumen.

Die meisten Gruppen sogenannter isomorpher Körper schliessen eigentlich nur homöomorphe ein, bei diesen sind die Atomvolume sich um so näher gleich, je mehr sich die Homöomorphie der Isomorphie nähert. Die sich so ergebende Abhängigkeit der Krystallgestalt von dem Atomvolum wurde zwar schon früher besprochen, vorliegende Zeilen sollen indess dieselbe noch specieller betrachten, namentlich was die Aenderung der Krystallform durch Aenderung des Atomvolums anlangt, insofern die letztere durch Aenderung der Dichtigkeit hervorgebracht wird.

Witherit, Strontianit, kohlensaures Blei, Arragonit kommen in Krystallen vor, welche sämmtlich in dasselbe System gehören, und überdies sich nahe gleich sind, so dass man diese vier Körper als isomorph betrachtet. Suchen wir zuerst das Atomvolum aus den beobachteten Dichtigkeiten:

	Dichtigkeit.		Atomgew.	Atomvolum.
$\dot{\mathrm{Ba}}\ddot{\mathrm{C}}$	4,302	Karsten	1233,3	286,68
	4,301	Mohs		286,75
$\dot{\mathrm{Sr}}\ddot{\mathrm{C}}$	3,605	Mohs	923,73	256,24
	3,625	Karsten		254,82
$\dot{\mathrm{Pb}}\ddot{\mathrm{C}}$	6,465	Mohs	1670,9	258,46
	6,428	Karsten		259,94
$\dot{\mathrm{Ca}}\ddot{\mathrm{C}}$	2,931	Mohs	632,46	215,78
	2,995	Karsten		211,17

Wir wollen das Mittel aus den angeführten (beobachteten) Atomvolumen für jeden Körper als das wahrscheinlichste annehmen. Vergleicht man die sich so ergebenden Atomvolume mit den Axenverhältnissen, so ergiebt sich zuerst, dass kohlensaurer Strontian und kohlensaures Blei wirklich Isomorphie unter einander zeigen; in Uebereinstimmung damit steht auch beiden Körpern ein gleiches Atomvolum zu, wie denn die Differenz unter den beobachteten Atomvolumen als unerheblich betrachtet werden kann. Die beiden andern Mineralien zeigen mit den erwähnten und unter einander nur Homöomorphie, und ihre Atomvolume stimmen auch weder unter sich, noch mit denen von $\dot{\text{Sr}}\,\ddot{\text{C}}$ und $\dot{\text{Pb}}\,\ddot{\text{C}}$ überein.

Allein es ergiebt sich auch, dass mit dem Zunehmen des Atomvolums bei dieser Gruppe auch ein Zunehmen der Axe *a*, ein Abnehmen der Axe *c* verbunden ist, oder mit andern Worten, dass, wenn das Atomvolum zunimmt, die Neigung ∞P stumpfer, die $\breve{P}\infty$ weniger stumpf wird.

Erwärmt man nun einen Krystall von einem dieser Körper, z. B. einen Arragonitkrystall, so nimmt seine Dichtigkeit ab, sein Atomvolum zu. Die Folge davon muss sein, dass die Neigung ∞P stumpfer, die $\breve{P}\infty$ weniger stumpf wird. Dies hat das Experiment schon vor langer Zeit dargethan.

Noch schärfer lässt sich bei den Spathen beweisen, dass die Winkeländerung durch Erwärmung auf der Aenderung des Atomvolums allein beruht.

Zinkspath, Talkspath, Mesitinspath, Eisenspath, Manganspath, Kalktalkspath, Kalkspath bilden alle Rhomboëder, allein sie haben nicht dasselbe Atomvolum. Sie sind hier der Reihe nach geordnet, wie ihr Atomvolum zunimmt. Suchen wir zuerst das letztere für jeden dieser Körper aus den zuverlässigsten Angaben:

	Dichtigkeit.		Atomgew.	Atomvolum.
$\dot{\text{Zn}}\,\ddot{\text{C}}$	4,442	Mohs	779,67	175,52
	4,4	Naumann		177,20
	4,5	Naumann		173,26
$\dot{\text{Mg}}\,\ddot{\text{C}}$	2,808	Breithaupt	534,79	190,45
	3,001	Mohs		178,20
	3,122	Mohs		171,85
	2,88	Naumann		185,69
	2,97	Naumann		180,06
$\frac{1}{2}(\dot{\text{Mg}}\,\ddot{\text{C}} + \dot{\text{Fe}}\,\ddot{\text{C}})$	3,35	Mohs	625,22	186,62
	3,363	Mohs		

	Dichtigkeit.		Atomgew.	Atomvolum.
$\dot{Fe}\ddot{C}$	3,829	Mohs	715,65	186,90
	3,872	Neumann		184,82
	3,6	Naumann		198,79
	3,9	Naumann		183,50
$\dot{Mn}\ddot{C}$	3,550	Mohs	722,34	203,48
	3,592	Mohs		201,10
$\frac{1}{2}(\dot{Mg}\ddot{C} + \dot{Ca}\ddot{C})$	2,884	Mohs	583,62	202,36
$\dot{Ca}\ddot{C}$	2,721	Mohs	632,46	232,43
	2,750	Neumann		229,98

Nehmen wir als Atomvolum für jeden Körper das Mittel aus den beobachteten, und vergleichen die so erhaltenen Bestimmungen mit der Krystallgestalt, so finden wir, dass die Axe *a* des Rhomboëders zunimmt, der Polkantenwinkel des Rhomboëders abnimmt, wenn das Atomvolum zunimmt.

Wenn man einen Krystall aus der Gruppe der Spathe erwärmt, seine Dichtigkeit geringer, sein Atomvolum grösser macht, so muss die Axe *a* damit auch zunehmen, der Polkantenwinkel muss kleiner werden.

Für eins dieser kohlensauren Salze haben wir eine genauere Bestimmung seiner Dichtigkeitsänderung und auch genauere Kenntniss seiner Winkeländerung durch Erwärmung. Bei dem Kalkspath bestimmte Mitscherlich die kubische Ausdehnung für eine Temperaturzunahme um 100° C. zu 0,001961; er fand auch, dass durch dieselbe Temperaturzunahme der Polkantenwinkel um 8′ 34″ weniger stumpf wird. Wir haben hier ein Mittel, über die Abhängigkeit der Winkel von dem Atomvolum, über die Richtigkeit des Vorstehenden zu urtheilen. Ueber die weitere Ausführung verweisen wir auf das Original. (*Pogg. Ann. LII. p.* 262 — 268.)

H. Schröder über die specifische Wärme zusammengesetzter Körper.

In seiner Arbeit über Atomvolumen hat der Verf. ein Gesetz über die specifische Wärme der Verbindungen aufgestellt, aber noch nicht bewiesen (Centralbl. 1841 S. 169). Diesen Beweis mit Hülfe der neuen Zahlen von Regnault (Centralbl. 1841 S. 116) zu führen, ist der Zweck gegenwärtiger Arbeit.

Der Verf. nimmt bekänntlich an, dass in den Oxyden von der Form R O und von der Form $R_2\ O_3$ ein Atom oder 100 Gramme Sauerstoff mit dem Volum von 33,8 Kubikcentimetern, und die Radicale im Allgemeinen mit dem nämlichen Volum enthalten sind, welches sie im isolirten Zustande einnehmen.

Nach den von Regnault gegebenen Messungen ist der mittlere Werth der spec. Wärme des Atoms eines einfachen Körpers 40,3, die specifische Wärme eines Grammes Wasser gleich 1 gesetzt.

Nach dem Verf. muss die spec. Wärme eines Atoms Oxyd R O die Summe sein von der spec. Wärme eines Atoms Radical, d. i. 40,3 plus der spec. Wärme eines Atoms Sauerstoff in jenem Condensationszustande, in welchem derselbe das Volum 33,8 einnimmt. Eben so muss die specifische Wärme eines Atoms Oxyd von der Form $R_2\ O_3$ die Summe sein von zwei Mal der specifischen Wärme eines Atoms Radical, plus drei Mal der gleichen specifischen Wärme für das Atom Sauerstoff, wie es für die Oxyde R O gefunden wird.

Nun ist nach Regnault's Messungen der mittlere Werth der spec. Wärme des Atoms Oxyd von der Form R O gleich 70,5, wenn man den für Nickeloxyd gefundenen Werth nicht berücksichtigt, welcher, wie Regnault selbst bemerkt, zu hoch ist, weil sich das Pulver bei der Benetzung mit Wasser merklich erhitzt.

Es würde sich daher für die spec. Wärme des Atoms Sauerstoff aus Regnault's Messungen der spec. Wärme der Oxyde von der Form R O ergeben:

Spec. Wärme von	R O	= 70,5
„ — „	R	= 40,3
Spec. Wärme von	O	= 30,2

In jenem Condensationszustande, in welchem das Atom Sauerstoff das Volum 33,8 hat, wäre daher dessen spec. Wärme = 30,2.

Da der Sauerstoff in den Oxyden von der Form $R_2\ O_3$ mit demselben Volum enthalten ist, so muss sich für diese der gleiche Werth der spec. Wärme des Atoms Sauerstoff ergeben.

Nach Regnault's Messungen aber ist die spec. Wärme eines Atoms Oxyd von der Form $R_2\ O_3$ im Mittel = 169,7. Hieraus ergiebt sich:

Spec. Wärme von	$R_2\ O_3$	= 169,7
„ — „	R_2	= 80,6 = 2 × 40,3
Spec. Wärme von	O_3	= 89,1

Also spec. Wärme von O = 29,7; das ist nahe völlig genau der vorige Werth, nämlich 30.

Das Magneteisen wird betrachtet als $Fe_3\ O_4$ oder Fe O + $Fe_2\ O_3$. Nach dem aufgestellten Gesetze müsste daher die spec. Wärme dieses Körpers gleich sein der spec. Wärme von 3 Fe plus der spec. Wärme von 4 O oder 4 × 30,2. Die spec. Wärme des Eisens ist nach Regnault 38,6. Also hat man:

Spec. Wärme von 3 Fe = 115,8 = 3 × 38,6
„ — „ 4 O = 120,6 = 4 × 30,2
Spec. Wärme v. $Fe_3 O_4$ = 236,4
Regnault hat gemessen: 237,9

also nahe genau der berechnete Werth.

Der Verf. nimmt an, dass in den Oxyden von der Form $R O_2$ das Atom Sauerstoff mit der Hälfte des Volums 33,8 enthalten ist. Da mit einer grösseren Condensation stets eine Verminderung der specifischen Wärme eintritt, wie auch Regnault mehrfach bemerkt hat, so muss in diesen Oxyden die specifische Wärme des Atoms Sauerstoff sich geringer ergeben, als zu 30.

Nach Regnault hat die spec. Wärme des Atoms eines Oxyds von der Form $R O_2$ im Mittel den Werth 86,5. Hieraus ergiebt sich:

Spec. Wärme von $R O_2$ = 86,5
„ — „ R = 40,3
Spec. Wärme von O_2 = 46,2

Das ist nahe $\frac{3}{2}$ Mal 30.

Die specifische Wärme eines Atoms Sauerstoff in diesem Condensationszustande scheint daher $\frac{3}{4}$ von der spec. Wärme desselben, wenn es das doppelte Volum, nämlich 33,8 C. C. einnimmt.

Der Verf. hat gezeigt, dass in den Schwefelverbindungen von der Form R S und $R_2 S_3$, namentlich in den Glanzen, der Schwefel gewöhnlich mit dem gleichen Condensationszustande, nämlich mit $\frac{4}{5}$ des Volums, welches sein Atom im isolirten Zustande einnimmt, enthalten sei, und dass in diesen Verbindungen die Radicale gewöhnlich mit demselben Volum enthalten sind, welches ihnen im isolirten Zustande eigen ist. Ist daher das aufgestellte Gesetz richtig, so muss die spec. Wärme dieser Schwefelmetalle zusammengesetzt sein aus der spec. Wärme der Radicale, wie sie ihnen im isolirten Zustande zukommt, plus der spec. Wärme des Schwefels, die geringer sein muss, als die des Atoms Schwefel im isolirten Zustande, weil derselbe eine Condensation erlitten hat.

Nun ist nach Regnault's Messungen die spec. Wärme eines Schwefelmetalls von der Form R S gleich 74,5 im Mittel. Hieraus ergiebt sich:

Spec. Wärme von R S = 74,5
„ — „ R = 40,3
Spec. Wärme von S = 34,2

Für den Schwefel im isolirten Zustande hat Regnault gefunden 40,8.

Die für die Schwefelmetalle von der Form $R_2 S_3$ berechnete specifische Wärme des Atoms Schwefel muss daher denselben Werth 34 haben. Nun hat Regnault nur für zwei Schwefelmetalle von der Form $R_2 S_3$, nämlich

für Wismuthglanz und Antimonglanz, die spec. Wärme gemessen. Diese Beobachtungen stimmen wenig überein, indem der für Wismuthglanz gefundene Werth merklich höher ist. Wenden wir die obigen Betrachtungen auf REGNAULT's Messungen der spec. Wärme des Antimonglanzes an, so ist nach REGNAULT:

$$\begin{array}{lcl} \text{Spec. Wärme von } Sb_2\,S_3 & = & 186{,}2 \\ \text{,, — ,, } Sb_2 & = & 81{,}8 = 2 \times 40{,}9 \\ \hline \text{Spec. Wärme von } S_3 & = & 104{,}4 \end{array}$$

Also spec. Wärme von S = 34,8, das ist nahe genau derselbe Werth, der im Mittel aus einer grösseren Reihe von Messungen für Schwefelmetalle von der Form R S als spec. Wärme des Atoms S gefunden wurde.

Es wurde gezeigt, dass im Schwefelkies, $Fe\,S_2$, der Schwefel mit der Hälfte des Volums enthalten ist, welches er im isolirten Zustande einnimmt; oder dass im Schwefelkies zwei Volume Schwefel auf ein Volum condensirt sind. Hieraus folgt, dass, wenn wir von der spec. Wärme eines Atoms Schwefelkies die spec. Wärme eines Atoms Eisen abziehen, für das Atom Schwefel eine geringere spec. Wärme sich ergeben muss, als in den früher erwähnten Verbindungen.

Nach REGNAULT ist die spec. Wärme eines Atoms Schwefelkies = 96,5, und eines Atoms Eisen = 38,6. Hieraus folgt:

$$\begin{array}{lcl} \text{Spec. Wärme von } Fe\,S_2 & = & 96{,}5 \\ \text{,, — ,, } Fe & = & 38{,}6 \\ \hline \text{Spec. Wärme von } S_2 & = & 57{,}9 \\ \text{Also spec. Wärme von } S & = & 28{,}9. \end{array}$$

Ob zwischen den, den verschiedenen Condensationszuständen eines Elementes entsprechenden, specifischen Wärmen desselben einfache Verhältnisse bestehen, lässt sich zur Zeit wohl noch nicht mit Sicherheit entscheiden.

Es ist jedoch die spec. Wärme des Atoms Schwefel im isolirten Zustande 40,8, und des Atoms Schwefel, wenn derselbe auf die Hälfte seines Volums condensirt ist, wie wir gefunden haben 28,9; also nahe drei Viertel des vorigen Werthes, ein Verhältniss, welches mit dem oben für den Sauerstoff gefundenen, wenn das Atom desselben das Volum 33,8, oder die Hälfte des Volums einnimmt, vollkommen übereinstimmt. Es lässt sich daher der noch weiter zu bestätigende wahrscheinliche Satz aufstellen:

Wenn das Atomvolum eines Körpers nach einfachen Verhältnissen Condensation erleidet, so verändert sich auch die specifische Wärme dieses Atoms nach einfachen, festen Verhältnissen.

Der Verf. hat gezeigt, dass in den Chlorverbindungen: $Pb\,Cl_2$, $Hg\,Cl_2$, $Ag_2\,Cl_2$ und $Hg_2\,Cl_2$ die Radicale mit dem Volum, welches ihnen im

isolirten Zustande zukommt, Cl_2 aber mit dem Volum 221,8 enthalten sind. Hieraus folgt, dass die specifische Wärme dieser und aller ähnlich zusammengesetzten Chlorverbindungen die Summe aus der specifischen Wärme des Radicals plus der spec. Wärme von Cl_2 in dem hier stattfindenden Condensationszustande sein müsse.

Nun ist nach Regnault's Messungen die specifische Wärme der Chlorverbindungen von der Form $R_2\ Cl_2$ im Mittel gleich 158,6. Hieraus folgt:

Spec. Wärme von $R_2\ Cl_2$	=	158,6
„ — „ R_2	=	80,6
Spec. Wärme von Cl_2	=	78,0
Also spec. Wärme von Cl	=	39,0

Ferner ist nach Regnault die spec. Wärme der Verbindungen von der Form $R\ Cl_2$ im Mittel = 117,0. Hieraus folgt:

Spec. Wärme von $R\ Cl_2$	=	117,0
„ — „ R	=	40,3
Spec. Wärme von Cl_2	=	76,7
Also spec. Wärme von Cl	=	38,4

Für die flüchtigen Chloride, in welchen das Chlor in einem geringeren Condensationszustande enthalten ist, muss nach der Theorie die für das Atom Chlor ermittelte specifische Wärme grösser sein, als in den bisher erwähnten Chlorverbindungen. Auch dies ergiebt sich vollkommen der Theorie entsprechend aus den Beobachtungen.

Nach Regnault ist die spec. Wärme der Chlorverbindungen von der Form $R\ Cl_4$ im Mittel = 233,4 Hieraus folgt.

Spec. Wärme von $R\ Cl_4$	=	233,4
„ — „ R	=	40,3
Spec. Wärme von Cl_4	=	193,1

Also spec. Wärme von Cl = 48,3, das ist ungefähr $\frac{5}{4}$ des vorigen Werthes.

Die specifische Wärme von Chloriden von der Form $R_2\ Cl_6$ ist nach Regnault im Mittel = 379,5. Hieraus folgt:

Spec. Wärme von $R_2\ Cl_6$	=	379,5
„ — „ R_2	=	80,6
Spec. Wärme von Cl_6	=	298,9

Also spec. Wärme von Cl = 49,8, das ist aber hinreichend genau der aus den Chloriden von der Form $R\ Cl_4$ ermittelte Werth.

Der Verf. hat für einige Nitrate gezeigt, dass in denselben das Radical mit dem Volum, welches ihm im isolirten Zustande zukommt, N_2 mit dem Volum 157,0 und O_6 mit dem Volum $6 \times 33,8$ enthalten ist. Nach der

Theorie folgt hieraus, dass in diesen Nitraten die spec. Wärme des Atoms zusammengesetzt ist aus der spec. Wärme des Radicals, plus 6 Mal der spec. Wärme des Atoms Sauerstoff vom Volum 33,8, das ist 6 × 30, plus der spec. Wärme des Stickstoffs in jenem Condensationszustande, in welchem 2 Atome desselben das Volum 157,0 haben. Dieser letztere Werth kann also nun aus der spec. Wärme der Nitrate abgeleitet werden.

Nach REGNAULT ist die spec. Wärme der Nitrate von der Form R_2 N_2 O_6 im Mittel = 301,7. Daher:

Spec. Wärme von	$R_2 N_2 O_6$	= 301,7
„ — „	R_2	= 80,6
„ — „	$N_2 O_6$	= 221,1
„ — „	O_6	= 180,0
Spec. Wärme von	N_2	= 41,1

Zwei Atome Stickstoff haben also in den Nitraten die spec. Wärme von einem Atom eines einfachen Körpers. Wenn diese Beziehung für das Atomgewicht selbst entscheidend ist, so kann sie einen Grund abgeben, das Atom des Stickstoffs zu verdoppeln, wie dies auch von einigen Chemikern aus anderen Gründen bereits geschehen ist.

Die spec. Wärme des Atoms Wasser ist 112,5. Das Atomvolum des Wassers ist dieselbe Zahl und besteht aus der Summe des Volums eines Atoms Sauerstoff, d. i. 33,8, und des Volums von 2 Atomen Wasserstoff, d. i. 2 × 39,3. Die spec. Wärme des Atoms Wasser ist daher zusammengesetzt aus 30, d. i. die spec. Wärme des Atoms Sauerstoff vom Volum 33,8, plus der spec. Wärme von H in dem Condensationszustande, in welchem 2 H das Volum 2 × 39,3 einnehmen. Hieraus ergiebt sich:

Spec. Wärme von	H_2 O	= 112,5
„ — „	O	= 30,0
Spec. Wärme von	H_2	= 82,5
Also spec. Wärme von	H	= 41,2

Dies ist wieder der Werth der spec. Wärme des Atoms eines einfachen Körpers. Man sieht hieraus, dass die Beobachtung der spec. Wärme wohl dazu berechtigt, das Atom des Stickstoffs mit Rücksicht auf flüssige und feste Verbindungen zu verdoppeln; keineswegs aber berechtigt sie dazu, das Atom des Wasserstoffs zu verdoppeln, wie dies mehrere Chemiker bereits gethan haben.

Für die schwefelsauren Salze wird aus REGNAULT's Beobachtungen ebenfalls das Gesetz bestätigt. Die spec. Wärme für ein Atom der schwefelsauren Salze von der Form R_2 S O_4 ist nach REGNAULT im Mittel = 206,8. Also:

Spec. Wärme von $R_2\ SO_4$ = 206,8
„ — „ R_2 = 80,6

Spec. Wärme von SO_4 = 126,2

Für die schwefelsauren Salze von der Form RSO_4 ist nach REGNAULT die spec. Wärme des Atoms im Mittel = 166,2. Also:

Spec. Wärme von RSO_4 = 166,2
„ — „ R = 40,3

Spec. Wärme von SO_4 = 125,9

Also genau derselbe Werth der spec. Wärme für das Haloid SO_4. *(POGG. Ann. LII. p.* 269 — 281.)

H. SCHRÖDER über die Ausdehnung des Atomvolumens durch die Wärme.

In folgender Tabelle sind die spec. Gewichte und linearen Ausdehnungen der Metalle nach SCHUMACHER's Jahrbuch für 1840 aufgenommen. Die Ausdehnung des Atomvolums ist berechnet durch Multiplication der dreifachen linearen Ausdehnung von 0° bis 100° mit dem Atomvolum bei 0°. Nimmt man für die Atomgewichte oder Mischungsgewichte Gramme an, so sind die Ausdehnungen der Atomvolume in Kubikcentimetern ausgedrückt. Die Körper folgen in der Ordnung aufeinander, welche ihre Schmelzhitze befolgt.

Name des Körpers.	Mischungsgewicht.	Spec. Gewicht.	Atomvolum.	Lineare Ausdehnung von 0° bis 100°.	Ausdehn. des Atomvolums v. 0°—100°
Platin	1233,5	21,74	56,7	0,000984 D. P.	0,167
Palladium	665,0	11,8	56,4	0,00100 WOLL.	0,169
Eisen	339,2	gewalzt. 7,811	43,2	0,001167 Stabeisen. BESSEL.	0,151
		reines gegossenes.		0,001446 Stabeisen. HÄLLSTRÖM	0,187
Gold	1243,0	19,258	64,1	0,001466 L. L.	0,282
Kupfer	395,7	gegossen. 8,897	44,5	0,001717 D. P.	0,229
Silber	675,8	rein. geg. 10,105 geschmlz.	66,9	0,001909 Pariser. L. L.	0,383

Name des Körpers.	Mischungsgewicht.	Spec. Gewicht.	Atomvolum.	Lineare Ausdehnung von 0° bis 100°	Ausdehn. des Atomvolums v. 0°—100°
Antimon	806,45	6,860	117,6	0,001083 SMEATON.	0,382
Zink	403,23	6,915 gegossen.	58,3	0,002968 gegossen. HORNER.	0,519
Wismuth	1330,4	9,654	137,8	0,001392 SMEATON.	0,575
Blei	1294,5	11,389	113,7	0,002848 L. L.	0,971
Zinn	735,3	7,291	100,9	0,002093 feines. HORNER.	0,634
Quecksilber	1265 8	13,598	931	0,018018 D. P.	1,677

Aus dieser Tabelle ersieht man zuerst, dass die schwer schmelzbaren Körper, wie Platin, Palladium und Eisen eine kleine Ausdehnung durch die Wärme haben. Sie liegt zwischen 0,15 bis 0,17. Eine zweite Gruppe in Bezug auf die Schmelzbarkeit bilden Gold, Kupfer und Silber; die Ausdehnung ihres Atomvolums liegt zwischen 0,23 bis 0,38. Hierauf folgt Antimon mit der Ausdehnung 0,38. Die leicht schmelzbaren Metalle, Zink, Wismuth, Blei, Zinn, bilden eine weitere Gruppe, für welche die Ausdehnung des Atomvolums zwischen den Werthen 0,52 bis 0,97 gefunden wird. Endlich steht wieder das Quecksilber für sich mit einer Ausdehnung = 1,677. Man kann hieraus folgenden Satz ableiten:

Die Ausdehnung des Atomvolums der einfachen Körper durch die Wärme ist im Allgemeinen um so grösser, je näher dieselben bei der betreffenden Temperatur ihrer Schmelzwärme liegen, wenn sie auch in dieser Hinsicht nicht bei jeder Temperatur genau die Reihe befolgen, in der sie nach ihrer Schmelzwärme geordnet sind.

Da die Gase in solchen Zuständen, in welchen ihre Atomvolume gleich sind, auch gleiche Ausdehnungen durch die Wärme darbieten, so war es interessant, diejenigen einfachen Körper besonders zu vergleichen, deren Atomvolume gleich sind, oder in einfachen Verhältnissen stehen. In dieser Beziehung vergleichbare Körper sind das Platin mit dem Volum 56,7, das Palladium mit dem Volum 56,4, und das Blei mit genau dem doppelten Volum, nämlich 113,7. Die Ausdehnungen von Platin und Palladium sind

aber nahe beide = 0,16, und die des Blei's ist nahe genau 6 mal so gross, nämlich 6 × 0,16 = 0,96, statt 0,971.

Das Zink hat das Atomvolum 58,3. Nimmt man für dasselbe einen Zustand an, in welchem es das Volum 56 hat, so wird die gemessene Ausdehnung desselben wahrscheinlich für etwas zu gross für jenen Zustand gehalten werden müssen, weil im Allgemeinen mit der Zunahme des Volums durch die Wärme auch die Ausdehnungsgrösse der Volumeneinheit in etwas zunimmt. Für das hypothetische Volum 56 giebt nun die beobachtete Ausdehnung des Zinks nach der Tabelle die Ausdehnung des Atomvolums zu 0,498, welche, wie gesagt, wahrscheinlich für etwas zu gross gehalten werden muss. Dieser für Zink berechnete Werth ist aber sehr nahe gleich 3 × 0,16 = 0,48.

Diese Bemerkungen scheinen dem Verf. die Vermuthung zuzulassen, dass die Atomvolume der einfachen Körper Ausdehnungen durch die Wärme darbieten, welche dann in einfachen Verhältnissen stehen, wenn auch die Atomvolume selbst in einfachen Verhältnissen stehen.

Es ist das Atomvolum des Wassers = 112,5, also mit dem Atomvolum des Platins, Palladiums, Zinks und Bleis vergleichbar. Nach GEHLER's Wörterbuch, Art. „Ausdehnung", ist aber das Volum des Wassers bei 100° gleich 1,045668, wenn dasselbe bei 4°,4 C. gleich 1 gesetzt wird; und da die bei der Abkühlung von 4°,4 bis 0° erfolgende Ausdehnung des Wassers erst in der 5ten Decimale bemerklich wird, so kann sie bei dieser Vergleichung vernachlässigt werden, und der angegebene Werth kann für die Ausdehnung des Wassers von 0° bis 100° gelten. Die Ausdehnung des Atomvolums des Wassers von 0° bis 100° ergiebt sich hieraus gleich 5,13 Kubikcentimeter; dies ist aber genau = 32 × 0,1603.

Der Verf. berechnete auch die Ausdehnung der Gase von 0° bis 100° für das gleiche Volum, wie das des Wassers, nämlich für das Volum 112,5, um sie mit der Ausdehnung des Wassers zu vergleichen. Nach dem von BESSEL und RUDBERG übereinstimmend gefundenen Werthe ist aber bei 100° C. das Volum eines Gases = 1,3646, wenn dasselbe bei 0° gleich 1 ist. Die Ausdehnung der Volumeinheit von 0° bis 100° ist daher 0,3646. Hieraus folgt, dass sich das Volum 112,5 eines Gases um 41,0175 Kubikcentimeter von 0° bis 100° ausdehnt. Nun ist aber der gefundene Werth 41,0175 = 8 . 5,1275; die Ausdehnung des Wassers war 5,13; also ist die Ausdehnung der Gase achtmal so gross, als die Ausdehnung des Wassers, oder 8.32.0,16, das ist 8.32 mal die Ausdehnung des Platins, für Atomvolume gemessen.

Anzunehmen, dass auch diese Relation blosser Zufall sei, scheint

unstatthaft. Man wird dadurch vielmehr zu der Ueberzeugung geführt, dass die Ausdehnungen der Körper, wenn ihre Atomvolume in einfachen Verhältnissen stehen, in allen Aggregatzuständen vergleichbar sind.

Fassen wir die Resultate vorstehender Bemerkungen zusammen, und nehmen wir an, dass ähnliche einfache Beziehungen überall sich zeigen werden, wenn man die Ausdehnungen der Körper unter ähnlichen Umständen vergleichen kann, so ergeben sich nachfolgende Sätze, deren Bestätigung von fortgesetzten Beobachtungen zu erwarten ist.

I. Die Ausdehnungen der einfachen und zusammengesetzten Körper durch die Wärme stehen in einfachen Verhältnissen, wenn man sie für solche Zustände der Körper vergleicht, in welchen auch die Atomvolume der Körper in einfachen Verhältnissen stehen; die Körper mögen fest, flüssig oder gasförmig sein.

II. Die Gleichheit oder ein einfaches Verhältniss der Atomvolume findet statt:

1) Bei gasförmigen Körpern, wenn sie bei gleicher Temperatur gleichem Druck ausgesetzt sind, oder gleiche Spannkräfte haben;

2) bei flüssigen Körpern in solchen ungleichen Temperaturzuständen, bei welchen ihre Dämpfe gleiche Elasticität haben; und

3) bei festen Körpern, vermuthlich bei solchen ungleichen Temperaturen, welche entsprechende Abstände von jenen Temperaturen haben, bei welchen die Körper anfangen, Schmelzwärme zu binden, also ihren Aggregatzustand zu ändern. Diese Temperaturen sind nicht zu verwechseln mit der Schmelzhitze selbst, weil dieser oft eine Art fast weichen Zustandes vorausgeht, in welchem der Körper schon einen beträchtlichen Theil seiner Schmelzwärme gebunden hat.

Wenn solche einfache Verhältnisse zwischen den Ausdehnungen der Körper bei den verschiedensten Temperaturen, nur die einfache Relation der Atomvolume vorausgesetzt, wirklich existiren, so folgt daraus nothwendig:

III. Die Ausdehnung der Körper durch die Wärme ist an sich ohne Ausnahme gleichförmig.

Für Gase ist dies nachgewiesen. Für Flüssigkeiten und feste Körper hat man die Gleichförmigkeit der Ausdehnung meist nur innerhalb beschränkter Temperaturgränzen wahrgenommen. Die Veränderlichkeit der Ausdehnung, welche bei Temperaturen bemerkt wird, die sich der Schmelzhitze, der Siedhitze oder der Erstarrungstemperatur der betreffenden Körper nähern, lässt sich jedoch mit dem Begriffe von der gleichförmigen Ausdehnung in Einklang

bringen, wenn man anerkennt, dass man von da an, wo die Ausdehnung sich ändert, einen veränderten Körper hat.

Man weiss von den Flüssigkeiten, dass sie meist ohne alle Ausnahme Gase in grösserer oder in geringerer Menge auflösen. Warum soll nun das Gas, welches von der Flüssigkeit selbst herstammt, allein hiervon ausgenommen sein? Man weiss z. B., wie schwer es hält, Wasser durch Auskochen vollkommen luftleer zu erhalten, und doch wird es sogleich wieder lufthaltig, wenn man es, auch in heissem Zustande, mit Luft schüttelt. Nun wird es aber beim Kochen beständig gleichsam mit Wassergas geschüttelt, und hält davon also sicherlich fortwährend ein beträchtliches Volum aufgelöst. Die vom Wasser aufgelösten Gase werden durch Erwärmung zum Theil, durch Kochen nach und nach völlig ausgetrieben. Die aufgelösten Gase werden nun durch das nunmehr aufgelöste Wassergas verdrängt, ganz so wie man weiss, dass alle Gase einander verdrängen können, wenn das eine oder andere im Ueberschuss mit dem Wasser in Berührung kommt. Das Gleiche muss von anderen Flüssigkeiten bemerkt werden. Wird aber eine Auflöslichkeit von Dämpfen in der dampferzeugenden Flüssigkeit selbst anerkannt, wofür alle bisher beobachteten Thatsachen sprechen, so ergiebt sich eine mit der zunehmenden Temperatur durch ungleiche Mengen aufgelösten Gases veränderliche Flüssigkeit, deren Ausdehnung also selbst veränderlich sein muss, ohne dass das oben ausgesprochene Gesetz im mindesten dadurch eine Beschränkung erleiden müsste. Wenn Wasser bei der Abkühlung unter einige Grade über 0° anfängt sich auszudehnen, so rührt dies daher, dass man nicht mehr Wasser, sondern eine veränderliche Auflösung von Eis in Wasser hat, deren Ausdehnung man beobachtet, und Aehnliches gilt von anderen Flüssigkeiten.

Für feste Körper ist ein Theil der Unregelmässigkeiten in der beobachteten Ausdehnung auf ähnliche Weise aufzufassen. Wenn ein fester Körper, z. B. ein Metall, erhitzt wird, so bindet dasselbe schon einen Theil Schmelzwärme, längst ehe es schmilzt. Man weiss, dass flüssige Metalle mit festen sich in der Regel amalgamiren. Warum soll nun gerade das flüssige Metall, welches durch Schmelzung des festen Metalls selbst entsteht, sich mit diesem nicht amalgamiren? — Sobald daher die Ausdehnung eines Metalls anfängt, veränderlich zu werden, so ist dies ein Zeichen, dass man die Ausdehnung eines veränderten Körpers misst, indem man ein mit der Temperatur veränderliches Amalgam von festem und geschmolzenem Metall bis zur völligen Schmelzung, und noch darüber hinaus, vor sich hat. *(Pogg. Ann. LII. p.* 282 — 291.)

Erdmann und Marchand Untersuchungen über das Atomgewicht des Kohlenstoffs.

Die Verf. bestätigen vollkommen die Resultate von Dumas und Stas. Ihr Verbrennungsverfahren war mit einigen Vereinfachungen ganz dem von jenen beobachteten ähnlich. Der zu verbrennende Stoff wurde in einen Nachen von Platin eingelegt, und dieser in einen etwas grössern Porcellannachen eingesetzt; wie man sich deren als Einsätze in Porcellanröhren bedient. An den Henkel des Porcellannachens wurde ein hinreichend langer Platindraht befestigt, um die zu verbrennende Substanz beliebig weit in die Verbrennungsröhre einzuschieben und nach beendigter Verbrennung wieder herauszuziehen, ohne dass der Rückstand durch Kupferoxyd verunreinigt werden konnte.

Der Nachen wurde alsdann bis nahe in die Mitte einer Porcellanröhre eingeschoben, deren vordere Hälfte mit Kupferoxyd und geglühten Kupferdrehspänen angefüllt war, welche letztere als ein lockerer Schwamm den vordersten Theil der Röhre ausfüllten. Die Anwendung einer zweiten, mit Kupferoxyd gefüllten Röhre, welche die Herren Dumas und Stas anbrachten, um jede Spur von Kohlenoxydgas zu verbrennen, was sich etwa hätte erzeugen können, erschien überflüssig, da sich die Verf. überzeugt hatten, dass weder Diamant noch Graphit bei der Verbrennung in Sauerstoffgas Kohlenoxydgas bilden. Das hintere Ende der Verbrennungsröhre, die in einen Liebig'schen Verbrennungsofen gelegt wurde, stand mit einem durch Kalkmilch gesperrten Gasometer voll Sauerstoffgas in Verbindung, das aus chlorsaurem Kali entwickelt worden war, und vor seinem Eintreten in die Röhre, welches durch einen Hahn mit langem Hebel genau regulirt werden konnte, zuerst durch einen mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Liebig'schen Absorptionsapparat und dann durch ein 2 Fuss langes, weites und mit Stücken von trocknem Kalihydrat angefülltes Glasrohr geleitet wurde. Aus der Verbrennungsröhre trat das Gas zunächst in ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr, um jede zufällige Spur von Feuchtigkeit zurückzuhalten. Zur Aufnahme der gebildeten Kohlensäure dienten zwei hinter einander angebrachte, mit gesättigter Kalilauge angefüllte Liebig'sche Apparate, auf welche noch vier mit Kalihydratstücken angefüllte U förmige Röhren folgten, von denen jedoch die letzte nur zur Abhaltung von Feuchtigkeit und Kohlensäure aus der Atmosphäre diente und deshalb nicht gewogen war. Die Kalistücken in den der Verbrennungsröhre zugekehrten Schenkeln der beiden ersten Röhren waren mit concentrirter Kalilauge befeuchtet.

Es schien nothwendig, bei Gelegenheit dieser Versuche noch einmal genau zu untersuchen, ob nicht die Anwendung des gasförmigen Sauerstoffes bei der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Körper, vermöge einer besondern

Absorptionsfähigkeit der Kalilauge für den Sauerstoff, einen Gewichtsüberschuss in der Bestimmung des Kohlenstoffes herbeiführen könne. Zugleich mussten diese Versuche den Beweis geben, dass das durch die Schwefelsäure und das Kalirohr geleitete Sauerstoffgas wirklich vollkommen rein und frei von Kohlensäure und Wasser in die Verbrennungsröhre eintrat. Man stellte zu diesem Zwecke den Apparat, nachdem die Condensatoren gewogen worden waren, so auf, als ob man eine Verbrennung ausführen wollte, und leitete darauf eine Viertelstunde lang einen langsamen Strom von reinem trocknen Sauerstoffgase hindurch. Die zur Aufnahme der Kohlensäure bestimmten Apparate wurden sodann gewogen. Der erste Kaliapparat hatte um 0,009, der zweite um 0,012, das erste Kalirohr um 0,003, das zweite um 0,004 Gr. zugenommen. Die Gewichtszunahme des ganzen Apparates, dessen Gesammtgewicht vor dem Versuche zu 143,2025 Gr. gefunden worden war, betrug also 0,028 Gr., welche offenbar daher rührten, dass die in den Apparaten enthaltene atmosphärische Luft durch Sauerstoffgas verdrängt worden war. Man leitete nun einen verstärkten Strom von Sauerstoffgas noch während einer halben Stunde durch den Apparat. Hierbei nahm der erste Kaliapparat wieder um 0,002, der zweite um 0,001 Gr. ab, dagegen vermehrte sich das Gewicht des ersten Kalirohres um 0,003 Gr.; das des zweiten blieb unverändert. Zuletzt wurde ein rascher Strom von getrockneter und kohlensäurefreier atmosphärischer Luft, deren Volumen mindestens das Vierzigfache vom Rauminhalte des Apparates betrug, durch den Apparat getrieben. Bei der darauf erfolgenden Wägung ergab sich, dass der erste Kaliapparat jetzt wieder gegen sein ursprüngliches Gewicht 7 Milligr., der zweite aber 5 Milligr. verloren, dagegen das erste Kalirohr um 10 Milligr., das zweite um $1\frac{1}{2}$ Milligr. zugenommen hatte.* Das Gesammtgewicht der Apparate nach Beendigung des Versuches betrug 143,2020 Gr., also 0,0005 Gr. weniger als vor demselben, oder vielmehr, da diese Differenz, die sich auf acht Wägungen vertheilt, nur als Wägungsfehler betrachtet werden kann, es war das Gewicht unverändert geblieben und die Kalilauge hatte also keinen Sauerstoff absorbirt. In drei andern Versuchen war der Apparat so vorgerichtet, wie zu einer organischen Analyse. Die Condensatoren bestanden aus einem LIEBIG'schen Apparate und einem U förmigen, mit Stücken von Kalihydrat gefüllten Rohre, vor welches noch ein ungewo-

* LIEBIG hat zwar angegeben, dass aus der Kalilauge durch 300 C. C. trockne Luft 13 — 17 Milligr. Wasser fortgeführt werden; man darf aber dabei nicht vergessen, dass er Lauge von 1,28 spec. Gewicht tarirte, die Verf. aber fast gesättigte vom spec. Gewicht 1,6 anwandten, deren Tension bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr gering sein kann.

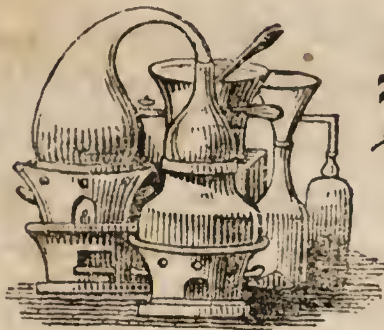
genes Kalirohr gelegt wurde. Das Gewicht des Kaliapparates und des ersten Rohres betrug 97,2315 Gr. Nachdem eine halbe Stunde lang Sauerstoffgas hindurch geleitet worden war, betrug das Gewicht 97,241 Gr. Der Sauerstoff wurde darauf durch einen eine halbe Stunde anhaltenden Strom trockner atmosphärischer Luft verdrängt, worauf sich das Gewicht = 97,2312, also unverändert, wie vor dem Versuche, fand. Mit diesem Versuche stimmte ein anderer, wobei ein ziemlich grosser Kaliapparat angewandt wurde, vollkommen überein. Das Gewicht des Kaliapparates und des Rohres betrug zusammen 115,602 Gr. Es wurden dieselben an eine mit Kupferoxyd gefüllte Röhre, vor welcher ein Chlorcalciumrohr angebracht war, gebunden, das Kupferoxyd glühend gemacht und eine Viertelstunde lang reines Sauerstoffgas hindurch geleitet, darauf das Kupferoxyd erkalten gelassen und, ohne den Apparat aus einander zu nehmen, eine Viertelstunde lang trockne atmosphärische Luft hindurch getrieben. Nach Beendigung des Versuches fand sich das Gewicht der Kaliapparate wieder = 115,602 Gr. Bei einem dritten Versuche fand sich nach Beendigung des Versuches eine Gewichtsvermehrung der Apparate um 0,0005 Gr. Diese Versuche beweisen zugleich, dass der in dem Apparate enthaltene Sauerstoff durch einen Strom von atmosphärischer Luft im Verlaufe von einer Viertelstunde vollständig ausgetrieben werden kann.

Wenn nun eine Absorption von Sauerstoff durch die Kalilauge nicht zu fürchten war, so konnte, zufolge einiger Erfahrungen, ein Fehler im entgegengesetzten Sinne entstehen, wenn das geschmolzene Chlorcalcium, durch welches die Kohlensäure vor dem Eintreten in die Kaliapparate streichen musste, die Eigenschaft besässe, Kohlensäure zu absorbiren. In der That scheinen Dumas und Stas die Anwendung von Chlorcalcium bei ihren Versuchen aus diesem Grunde möglichst vermieden zu haben. Die Verf. wollten dagegen die Anwendung des mit Schwefelsäure befeuchteten Asbests vermeiden, um dem Einwande zu begegnen, als könne die durchstreichende Kohlensäure Schwefelsäure mechanisch mit fortreissen und in den Kaliapparat überführen. Andererseits war noch zu versuchen, ob die gewöhnliche Länge der Chlorcalciumröhren hinreichend sei, um alles mit der Kohlensäure aus dem Verbrennungsrohre tretende Wasser vollständig zu verdichten. Zu diesem Behufe stellte man noch folgende Versuche an, deren Resultate ganz mit denen übereinstimmen, welche Erdmann schon bei einer frühern Gelegenheit veröffentlicht hat.

(Schluss folgt.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



10. Juli 1841. №. 30.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Erdmann und Marchand Untersuchungen über das Atomgewicht des Kohlenstoffs.

(Schluss.)

Die Verbrennungsröhre wurde mit glühendem Kupferoxyd bis zu zwei Drittel ihrer Weite wie gewöhnlich angefüllt, nach dem Erkalten eine mit 0,2655 Gr. Wasser gefüllte Glaskugel eingeschoben, ein gewogenes Chlorcalciumrohr vorgelegt, das vor dem mit Chlorcalcium angefüllten Theile mit einer ziemlich grossen leeren Kugel zur Aufnahme des tropfbar flüssigen Wassers versehen war, sodann ein Sauerstoffstrom hindurchgeleitet und die Röhre zum Glühen gebracht. Nachdem das Wasser überdestillirt und ein trockner Luftstrom durch den Apparat geleitet worden war, fand sich das Gewicht der Chlorcalciumröhre um 0,26525 Gr. vermehrt. Als sie darauf wieder an den Apparat gebracht und aufs Neue mit Sauerstoff gefüllt worden war, erhöhte sich ihr Gewicht auf 0,26925; das Gewicht des in den leeren Räumen des Rohres enthaltenen Sauerstoffgases betrug also 4 Milligr. mehr, als das eines gleichen Volumens atmosphärischer Luft. Das zu diesen Versuchen dienende Chlorcalcium war mit Salmiak geschmolzen, zerkleinert und dann in einer Röhre mehrere Stunden lang einem Strome von Kohlensäuregas ausgesetzt worden. Es wurde nun durch ein 28,6282 Gr. wiegendes Chlorcalciumrohr zuerst eine Viertelstunde lang ein Strom trockner Kohlensäure geleitet, diese dann durch atmosphärische Luft verdrängt und der Apparat aufs Neue gewogen. Sein Gewicht fand sich jetzt = 28,6290.

Ueber das Verfahren bei den Verbrennungen selbst bedarf es nur weniger Worte. Nachdem der Apparat zusammengestellt und auf vollkommenen Schluss aller Theile durch Ausziehen eines Theils der darin enthaltenen Luft geprüft worden war, begann man zunächst, den Sauerstoff langsam durchströmen zu lassen, sodann wurde die Porcellanröhre durch Umgebung mit glühenden Kohlen erhitzt und die Verbrennung sodann durch entsprechende Zuleitung von Sauerstoff so geregelt, dass während der ganzen Verbrennung, die gewöhnlich nicht über drei Stunden dauerte, möglichst wenig freies Sauerstoffgas entweichen konnte. Nach Beendigung der Verbrennung wurde der Sauerstoffstrom noch längere Zeit durch den Apparat geleitet, darauf wurden die Kohlen entfernt, der Hahn des Gasometers geschlossen, die Verbindung zwischen dem Schwefelsäureapparate und dem Gasometer gelöst, letzteres gegen einen mit atmosphärischer Luft gefüllten, mit Kalkmilch gesperrten Gasometer vertauscht und etwa eine halbe Stunde lang reine atmosphärische Luft durch den Apparat geleitet, bis dieser völlig erkaltet war. Bei einigen Versuchen wurde die Luft mittels eines Aspirators ausgewechselt; man zog es aber später vor, sich eines mit Luft gefüllten Gasometers zu bedienen, um dem Vorwurfe zu begegnen, dass die durchgesaugte kohlensäurehaltige Luft während ihres Durchganges durch die zur Reinigung derselben bestimmte Kaliröhre nicht völlig von Kohlensäure befreit worden sei und auf diese Weise zu einem Fehler Veranlassung gegeben habe.

Dass der Sauerstoff völlig durch die atmosphärische Luft aus dem Apparate verdrängt worden sei, erkennt man leicht daraus, dass die letzte gewogene Kaliröhre, in welcher weder Kohlensäure noch Wasser condensirt werden, nach Beendigung des Versuches wieder ihr ursprüngliches Gewicht zeigt. Dieses Mittel ist um so sicherer, als gerade aus den letzten Röhren der Sauerstoff am spätesten verdrängt werden muss.

Diamant. Die angewandten Diamanten bestanden in geschliffenen, in irgend einer Art beschädigten Steinen. Die meisten derselben waren etwas gelblich oder rauchgrau gefärbt, einzelne Exemplare auch wohl durch feine Sprünge getrübt. Sie wurden vor dem Wägen schwach geglüht. Wie Dumas und Stas bereits angegeben haben, verbrennt der Diamant in der That mit überraschender Leichtigkeit, sobald das Porcellanrohr stark roth glüht. Die Absorption des Sauerstoffes erfolgt so vollkommen, dass selbst bei rascher Leitung der Operation alle Blasen im ersten Liebig'schen Apparate, und zwar fast durchaus in der ersten Kugel, verdichtet werden. Die Aschenreste, welche die Diamanten hinterliessen, waren sehr gering (nie mehr als 0,18 p. c.) und kaum wahrnehmbar bei klaren Diamantstückchen; sie bestanden aus einer röthlichen Substanz, deren Theile bisweilen eine glänzende Ober-

fläche zeigen, so, als ob sie bereits gebildet in den Rissen des verbrannten Minerals eingeschlossen gewesen wäre.

Versuch.	Diamant.	Asche.	Kohlensäure.	Atomgewicht.
1	0,8062 Gr.	0,001	2,9467	75,19
2	1,0867	0,0009	3,9875	74,84
3	1,3575	0,0018	4,9659	75,10
4	1,6300	0,0025	5,9794	74,98
5	0,7510	0,0010	2,7490	75,03
				75,028

Graphit. Die Verf. waren so glücklich, unter einer grössern Partie von sehr schönem Graphit von Ceylon, wie er im Handel vorkommt, Exemplare von einer ausgezeichneten Reinheit zu finden, die fast absolut eisenfrei waren. Die reinsten, aus breiten Blättern bestehenden Massen wurden, nach möglichst feinem Zerreiben, der von Dumas und Stas angewandten Reinigung unterworfen, mit Kali geschmolzen, ausgewaschen, mit Königswasser ausgekocht und zuletzt in einem Chlorstrome der Weissglühhitze ausgesetzt. Das Königswasser färbte sich dabei kaum merklich und die abgegossene Flüssigkeit gab, mit Ammoniak gesättigt, nur einen höchst unbedeutenden Niederschlag. Das Glühen im Chlorstrome ergab sich als überflüssig, es bildete sich keine Spur von Chloreisen; nachdem das Chlor zwei Stunden lang auf den glühenden Graphit eingewirkt hatte, wurde letzterer mit Wasser aus der Röhre gespült, um ihn von etwa anhängenden löslichen Substanzen und Chlor zu befreien, allein das Wasser gab weder mit Kaliumeisencyanür noch mit Gallustinctur eine Reaction, es zeigte nur einen unbedeutenden Chlorgehalt. Beim Verbrennen hinterliess der gereinigte Graphit nichts als Kieselerde in schneeweissen wolligen Flocken, welche bei mehreren Versuchen einzelne Graphitblättchen eingemengt enthielt, die durch den Kieselerdeüberzug gegen die Verbrennung geschützt worden waren. Die grosse Reinheit des angewandten Graphits, vermöge deren die Blättchen von den Reagentien nicht corrodirt worden waren, ist wahrscheinlich die Ursache davon, dass man beim Abwägen des zur Verbrennung bestimmten Graphits durchaus keinen Schwierigkeiten begegnete, indem man den Graphit nicht merklich hygroskopisch fand. Man drückte den Graphit in etwas feuchtem Zustande in den Platinnachen möglichst fest ein und erhitzte ihn dann vorsichtig über der Lampe bis zum stärksten Glühen. Nach dem Erkalten unter einer Glocke über Schwefelsäure wurde er im Schiffchen gewogen. Das Gewicht fand sich bei zwei Versuchen unverändert wieder, als die Wägung nach Verlauf einer Viertelstunde wiederholt wurde, während welcher der Graphit im unbedeckten Schiffchen auf der Wage gelegen hatte. Der zu den Versuchen

angewandte künstliche Graphit war in grossen Blättern krystallisirt und wurde derselben Reinigung wie der natürliche unterworfen.

Versuch.	Graphit.	Asche.	Kohlensäure.	Atomgewicht.
1	1,5746 nat.	0,0370	5,6367	75,02
2	1,6578 „	0,0084	6,0384	75,18
3	1,4580 „	0,0075	5,3157	75,05
4	1,9040 künstl.	0,0105	6,9355	75,10
				75,087.

Organische Analyse. Betrachtet man den Einfluss, welchen die Herabsetzung der Zahl auf die Berechnung der Formeln ausüben kann, etwas näher, so überzeugt man sich leicht, dass die Aenderung für die grosse Mehrzahl der organischen Verbindungen ohne merklichen Einfluss ist, denn bei Verbindungen, deren Kohlenstoffgehalte unter 40 p. c. liegen, fallen die entstehenden Differenzen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler. Nun sind aber gerade diese weniger kohlenstoffreichen Substanzen bisher am sorgfältigsten studirt und ihre Formeln durch Bestimmungen der Sättigungscapacität festgestellt worden. Bei den kohlenstoffreicheren Säuren, Benzoësäure, Zimmtsäure u. s. w., zeigt zwar die Berechnung nach dem neuen Atomgewichte Verluste an, welche man bei dem bisherigen Verfahren erlitten hat; es haben aber Dumas und Stas an mehreren Beispielen gezeigt, dass diese Verluste keineswegs von solcher Bedeutung sind, um eine Aenderung der für diese Körper angenommenen Formeln nöthig zu machen. Im Gegentheil bringt das neue Atomgewicht, während es einen Verlust im gefundenen Kohlenstoffe nachweist, die gefundenen Wasserstoffgehalte mit den berechneten gewöhnlich in vollkommenere Uebereinstimmung. Bei einer Anzahl sehr kohlenstoffreicher Körper aber, deren Formeln eine Aenderung werden erleiden müssen, bietet die Analyse hinreichende Schwierigkeiten dar, um die dabei stattgehabten Verluste an Kohlenstoff genügend zu erklären.

Das neue Atomgewicht zeigt die Nothwendigkeit, die Verbrennungen stets im Sauerstoffstrome vorzunehmen. Bei dieser Methode werden, in sofern nur die zu verbrennenden Substanzen wirklich rein sind und die gehörige Sorgfalt auf die Verdichtung der Kohlensäure verwandt wird, Resultate erhalten, deren Uebereinstimmung mit der Berechnung nach dem neuen Atomgewichte in der That nichts zu wünschen übrig lässt.

Rohrzucker.

	Altes Atg.	in 100 Th.		Neues Atg.	in 100 Th.
C_{12} =	917,22	42,77	C_{12} =	900,00	42,11
H_{22} =	137,27	6,40	H_{22} =	137,27	6,42
O_{11} =	1100,00	50,83	O_{11} =	1100,00	51,47
	2154,49	100,00		2137,27	100,00

Bei der Analyse erhielt man von 0,415 Gr. Zucker 0,6415 Kohlensäure, 0,242 Wasser; dies beträgt

nach dem alten Atg.			nach dem neuen Atg.		
42,74	p. c.	Kohlenstoff	42,15	p. c.	Kohlenstoff.
6,47	—	Wasserstoff	6,47	—	Wasserstoff.

Citronensäure.

	Altes Atg.	in 100 Th.	Neues Atg.	in 100 Th.
C_{12} =	917,22	34,77	900,00	34,29
H_{20} =	124,79	4,56	124,79	4,76
O_{16} =	1600,00	60,67	1600,00	60,95
	2642,01	100,00	2624,79	100,00

Bei der Analyse gaben 0,4905 Substanz 0,612 Kohlensäure und 0,2065 Wasser; dies ist

nach dem alten Atg.	nach dem neuen Atg.
34,55 C.	34,02
4,67 H.	4,67

Die Differenz zwischen den gefundenen und den berechneten Kohlenstoffgehalten ist also in beiden Fällen fast genau dieselbe.

Anders verhält es sich allerdings bei sehr kohlenstoffreichen Substanzen, und diese können, in sofern ihre Atomgewichte aus anderen theoretischen Gründen feststehen, als Mittel zur Entscheidung der Frage über das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffes dienen. Die Verf. haben einige Körper dieser Art, namentlich die Benzoësäure, deren Formel wohl zu den sichersten gehört, in dieser Beziehung analysirt. Sie bedienten sich dabei, wie bei den so eben angeführten Analysen, des Hess'schen Apparates und wandten, um durch Verbrennung grösserer Mengen dem Resultate mehr Sicherheit geben zu können, gegen 4 Fuss lange Verbrennungsröhren an. Die Verbrennung wurde so geleitet, dass während derselben kein Sauerstoff durch den Apparat entweichen konnte und Alles sich in den ersten Kugeln des mit sehr concentrirter Kalilauge gefüllten Kaliapparates verdichtete. Hinter den Kaliapparat war zuerst eine Uförmige, mit Kalihydrat angefüllte und gewogene Röhre gelegt, hinter diese eine zweite, nicht gewogene, um das Eindringen von Feuchtigkeit und Kohlensäure in den Apparat zu verhindern. Das erste Kalirohr nahm in keinem Falle über 4 — 5 Milligr. an Gewicht zu, da die gesättigte Kalilauge nur sehr wenig Wasser an das durchströmende Gas abgeben kann. Die Verf. legen auf die Concentration der Kalilauge ein besonderes Gewicht, da sie Ursache haben zu fürchten, dass die gewöhnlich benutzte Lauge von 1,28 bis 1,30 ihrem Zwecke nicht so vollkommen entspricht.

Benzoësäure, aus Pferdeharn dargestellt, von ausgezeichneter Reinheit. Sie wurde bei 100° im luftleeren Raume getrocknet.

0,924 Gr. gaben 0,414 Wasser, 2,332 Kohlensäure.

	Nach dem alten Atg.		Nach dem neuen Atg.	
	ber.	gef.	ber.	gef.
C	= 69,26	69,78	C = 68,86	68,83
H	= 4,86	4,97	H = 4,91	4,97

Die Analyse wurde, ohne Berücksichtigung des Wasserstoffes, mit fast absolut gleichem Resultate hinsichtlich des Kohlenstoffes wiederholt. Es gaben nämlich 0,679 Gr. 1,710 Kohlensäure = 69,79 p. c. nach dem alten Atomgewichte.

Zimmtsäure, aus Storax bereitet, durch Destillation, Auspressen zwischen mit Alkohol befeuchtetem Papier und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, von vorzüglicher Schönheit. Bei 100° im luftleeren Raume getrocknet.

0,832 Gr. gaben 0,406 Wasser und 2,225 Kohlensäure.

	Nach dem alten Atg.		Nach dem neuen Atg.	
	ber.	gef.	ber.	gef.
C	= 73,38	73,94	72,96	72,93
H	= 5,33	5,43	5,40	5,43

Indifferentes Nelkenöl. 1 5775 Gr. (deren Verbrennung 5 Stunden dauerte) gaben 5,100 Kohlensäure und 1,680 Wasser.

	Nach dem alten Atg.		Nach dem neuen Atg.	
	ber.	gef.	ber.	gef.
C_5	= 88,46	89,37	88,25	88,24
H_8	= 11,54	11,82	11,75	11,82
	100,00	101,19	100,00	100,06

Um zu sehen, ob sich gleiche Resultate auch bei geringeren Mengen würden erhalten lassen, wurden noch zwei Verbrennungen desselben Oeles gemacht.

0,2605 Gr. gaben 0,842 $\ddot{C}$ und 0,276 $\dot{H}$ = 88,15 C, 11,77 H.

0,25575 Gr. gaben 0,826 $\ddot{C}$ und 0,270 $\dot{H}$ = 88,09 C, 11,72 H.

Naphthalin. 0,654 Gr. aus Steinkohlentheer bereitetes, durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren und Sublimation gereinigtes Naphthalin gaben 0,369 Gr. Wasser und 2,244 Gr. Kohlensäure. Das für sich aufgefangene Wasser besass deutlich Naphthalingeruch, es musste also jedenfalls eine Spur von Naphthalin der Verbrennung entgangen sein, und es war ein zu niedriger Kohlenstoffgehalt und zu hoher Wasserstoffgehalt zu erwarten. Dennoch gab die Berechnung nach dem alten Atomgewicht, wie folgende Vergleichung zeigt, einen viel zu hohen Kohlenstoffgehalt.

	Altes Atomgewicht.		Neues Atomgewicht.	
	ber.	gef.	ber.	gef.
C =	93,87	94,87	93,76	93,58
H =	6,13	6,27	6,24	6,27
	100,00	101,14	100,00	99,85

Man sieht, dass die in allen diesen Versuchen erhaltenen Differenzen zwischen den berechneten und den gefundenen Zahlen entschieden zu Gunsten des neuen Atomgewichtes sind.

Die Verf. haben ferner noch zwei Verbrennungen von Naphthalin ohne Anwendung von Sauerstoff ausgeführt. Der Wasserstoffgehalt des Naphthalins von 6,25 p. c. steht nach vielen Analysen fest. Man durfte also im Naphthalin 93,75 p. c. Kohlenstoff annehmen, und das Resultat der Verbrennung musste ein fast eben so sicheres Mittel zur Bestimmung des Atomgewichtes des Kohlenstoffes abgeben, als die Verbrennung von reinem Kohlenstoff. Nur durch den Umstand musste die Genauigkeit der Bestimmung beeinträchtigt werden, dass eine nicht so grosse Menge von Substanz verbrannt werden konnte, als von Diamant oder Graphit. Die Anwendung von Sauerstoff wurde bei diesen Analysen vermieden, weil es Absicht war, durch dieselben entweder darzuthun, dass man mit blossem Kupferoxyd gleiche Resultate wie bei Anwendung von gasförmigem Sauerstoff erhalten könne, oder, wenn dies nicht der Fall wäre, die Ursache der Differenz zwischen den Ergebnissen beider Methoden nachzuweisen.

0,702 Gr. Naphthalin gaben 2,406 Kohlensäure und 0,397 Wasser. Hiernach enthielte das Naphthalin:

Wasserstoff	6,28
Kohlenstoff (n. A.)	93,47
	99,75

Die angewandte Menge Naphthalin enthält wirklich, nach Abzug des Wasserstoffes, 0,658 Kohlenstoff. Hieraus ergäbe sich für den Kohlenstoff das Atomgewicht = 75,28.

0,750 Gr. Naphthalin gaben ferner 2,570 Kohlensäure und 0,423 W. Hieraus ergiebt sich:

Wasserstoff	6,26
Kohlenstoff (n. A.)	93,45
	99,71

Die Menge des verbrannten Kohlenstoffes betrug 0,703 Gr. Hieraus würde sich das Atom des Kohlenstoffes = 75,30 ergeben.

Es war leicht, den Grund aufzufinden, weshalb diese Versuche einen etwas niedrigeren Kohlenstoffgehalt gegeben hatten, als die Rechnung voraussetzt. Nach Beendigung des letzten Versuches stellte man den Apparat noch-

mals zusammen, verband das hintere Ende der Verbrennungsröhre mit dem Gasometer, umgab das Rohr von Neuem mit glühenden Kohlen und leitete so lange Sauerstoffgas durch den Apparat, bis alles reducirte Kupfer verbrannt war, worauf das Sauerstoff durch einen Strom trockner Luft ausgetrieben wurde. Man erhielt jetzt noch 0,007 Gr. Kohlensäure. Es war also anfangs Kohlenstoff unverbrannt zurück geblieben. Rechnet man diese 7 Milligr. zu der zuerst erhaltenen Menge von Kohlensäure, so erhält man 2,577 Kohlensäure = 93,71 p. c. Kohlenstoff, und das Atomgewicht des letztern wird = 75,08. *(Journ. für prakt. Chem. XXIII. p.* 159—179.)

Wackenroder über die Krystallform der vorzüglichsten organischen Säuren.

Der Verf. macht mit Recht auf die Nothwendigkeit einer besseren Berücksichtigung der Krystallformen von Seiten der Chemiker aufmerksam. Da indessen eine genaue Angabe derselben nach den heutigen Grundsätzen wenigstens vorläufig kaum von ihnen verlangt werden kann, so sei es schon genug, jeden Krystall wenigstens auf eine bestimmte Grundgestalt zurückzuführen und die vorkommenden Formen daraus nach der frühern descriptiven Methode abzuleiten. Als solche Grundformen nimmt der Verf. im Folgenden die nachstehenden an:

1) Der Würfel, oder das reguläre Octaëder, oder auch eine andere daraus herzuleitende einfache homoëdrische, selten hemiëdrische Form. — Diese Grundform entspricht also dem regulären Krystallsystem von Weiss, G. Rose und Glocker; dem isometrischen System von Hausmann; dem tessularischen System von Mohs; dem tesseralen System von Naumann und Breithaupt.

2) Ein Quadratoctaëder, oder ein gerades quadratisches Prisma. — Es repräsentirt das zwei- und einaxige System von W. und G. R.; das monodimetrische System von H.; das pyramidale System von M.; das tetragonale System von N. und B.; das quadratische System von G.

3) Ein Dihexaëder (doppelt sechsseitige Pyramide) und die in physisch-genetischer Hinsicht auch häufig selbstständige hemiëdrische Form desselben, ein Rhomboëder, oder auch ein regulär sechsseitiges Prisma. — Diese Grundform kommt gleich dem drei- und einaxigen System von W. und G. R.; dem monotrimetrischen System von H.; dem rhomboëdrischen System von M.; dem hexagonalen von N. und B.; dem dihexaëdrisch-rhomboëdrischen System von G.

4) Ein gerades rhombisches Prisma, oder ein Rhombenoctaëder. —

Diese Grundform stimmt ganz überein mit dem ein- und einaxigen System von W. und G. R., dem rhombischen von N. und dem orthotypen von M., betrifft aber nur einen Theil der Krystallformen, die dem trimetrischen System von H. und dem rhombischen von B. und G. angehören, indem zu den letzteren Systemen auch die Krystallformen mit schiefen Axen hinzugerechnet werden.

5) Ein schiefes rhombisches Prisma.

6) Ein gerades rectangulläres Prisma.

7) Ein schiefes rectanguläres Prisma, oder ein daraus abzuleitendes schiefes rhomboïdisches Prisma. — Diese drei Grundformen umfassen eine grosse Anzahl von Krystallformen, welche fast sämmtlich von W. und G. R. in das zwei- und eingliedrige und in das ein- und eingliedrige, von M. in das hemiorthotype, anorthotype und hemianorthotype, und von N. in das monoklinoëdrische, diklinoëdrische und triklinoëdrische System gesetzt werden. Sie geben, weil sie an sich die am wenigsten einfachen Grundgestalten sind, auch die am meisten complicirten Krystallcombinationen, deren Reduction auf ihre Grundform manchmal sehr schwierig sein und eine anhaltende und vielseitige Betrachtung der Krystalle erfordern kann, vorzüglich wenn die Krystalle von mikroskopischer Kleinheit sind. Namentlich sind die organischen Säuren dadurch ausgezeichnet, dass ihren Krystallisationen ausser einem geraden rhombischen Prisma eins der letzteren Prismen mit schiefer Hauptaxe zum Grunde liegt.

Obwohl meistens die Bestimmung der Grundform, oder, was im Wesentlichen dasselbe ist, des Krystallsystems, zu welchem die Krystalle der chemischen Produkte gehören, uns das Nächste und Wichtigste ist, so wird und soll dadurch doch keineswegs die Abmessung der Krystalle und ihrer Grundgestalten zur Feststellung ihrer Krystallreihe ausgeschlossen sein. Den grössten Werth hat die Krystallographie für die Chemie, indem sie uns lehrt, aus der ungemessenen Anzahl der Krystallcombinationen die einfache Grundgestalt zu entwickeln, conform den naturgemässen symmetrischen Veränderungen der einfachen Formen oder Grundformen durch Abstumpfung, Zuschärfung oder Zuspitzung der Ecken, Kanten und Flächen derselben. Die Wahl der Grundform für eine krystallisirte Substanz kann bis zu einem gewissen Grade willkührlich sein, wenn die Structurverhältnisse der Krystalle unbekannt sind. Diese Unsicherheit wird aber bei Beachtung der vorherrschenden Krystallflächen meistentheils von selbst verschwinden.

1) Oxalsäure. — Grundform: ein schiefes rhombisches Prisma. — Gmelin theilt Brooke's Messungen mit, denen zufolge die Oxalsäure zum zwei- und eingliedrigen oder zu dem monoklinoëdrischen Systeme gehört. — Dieser Angabe von Brooke entspricht nun auch die Annahme eines schiefen

rhombischen Prisma als Grundform für die Oxalsäure. Häufig bildet sie lange, längsgestreifte unvollständige Prismen; seltener irreguläre, aus der Grundform abzuleitende Octaëder. Bei regelmässiger Ausbildung erscheinen ihre Krystalle gewöhnlich als schiefe rhombische Prismen, welche an den Seitenecken bis zur Zuschärfung des Prisma und eben so an den scharfen Seitenkanten stark abgestumpft sind. Durch diese Veränderungen der Grundform müssen also irregulär sechsseitige Prismen entstehen.

2) Benzoësäure. — Grundform: ein gerades rhombisches Prisma (?). — Die Grundform wird so lange zweifelhaft bleiben, bis es geglückt sein wird, unter den bekannten Nadeln und Blättchen der Benzoësäure vollständig ausgebildete Krystalle zu entdecken. Liebig giebt an, dass die Benzoësäure auch in sechsseitigen Nadeln krystallisire.

3) Zimmtsäure. — Grundform: ein schiefes rectanguläres Prisma. — Nach Herzog's Angabe gehört sie in das zwei- und eingliedrige System, womit auch die angenommene Grundform übereinstimmt. Sie krystallisirt in schiefen rectangulären Prismen, welche wegen Abstumpfung der beiden rechtwinkligen gleichnamigen Grundkanten zugeschärft sind. Ihre blättrige Structur ist ausgezeichnet; die Spaltbarkeit parallel der rhomboïdalen Seitenfläche der Grundform. Aus einer gehörig concentrirten wässrigen Lösung krystallisirt die Zimmtsäure auch in ziemlich langen Nadeln, an denen jedoch keine deutlichen Flächen vorkommen.

4) Bernsteinsäure. — Grundform: ein schiefes rectanguläres Prisma. — Die Ableitung geschieht leicht aus der aufgestellten Grundform, indem die Krystallle als schiefes rectanguläres Prisma, welches nach den rhomboïdalen Seitenflächen, also nach der zweiten Nebenaxe des Prisma, stark verkürzt ist, erscheinen und demnach rhomboïdische Tafeln darstellen. Zuweilen sind die scharfen Grundkanten des Prisma abgestumpft, wodurch denn die platten Prismen in verwendeter Stellung sich als irregulär sechsseitige Tafeln zeigen. Nach dieser Abstumpfungsfläche ist die Bernsteinsäure ausgezeichnet spaltbar, was, wie dem Verf. scheint, bisher übersehen worden ist. Häufig bildet die Bernsteinsäure unvollständige lose oder zusammengewachsene Krystalle.

5) Brenzweinsäure. — Aus den bekannt gewordenen Beschreibungen der Krystallformen dieser Säure scheint auf ein schiefes rhombisches Prisma als ihre Grundform geschlossen werden zu dürfen.

6) Meconsäure. — Grundform: ein gerades rhombisches Prisma. — Die bekannten glimmerartigen Schuppen und Blätter der Meconsäure erweisen sich unter dem Mikroskope als vollständige regelmässige Krystalle. Sie sind oblonge, an den beiden längeren Seiten zugeschärfte Tafeln, welche als platte

Prismen anzusehen sind, entstanden durch eine starke Abstumpfung von zwei, wahrscheinlich der beiden scharfen Seitenkanten der Grundform. Die Endflächen dieses combinirten rhombischen Prisma sind gerade angesetzt. Nach denselben sind die Krystalle deutlich spaltbar, so wie auch wahrscheinlich spaltbar nach den Abstumpfungsflächen der Seitenkanten der Grundgestalt.

7) Aepfelsäure. — Die feinen Nadeln, in denen diese Säure, wenn gleich nur sehr schwierig, krystallisirt, geben der Vermuthung Raum, dass der Krystallisation derselben irgend eins der rhombischen Prismen zum Grunde liege.

8) Chinasäure. — Grundform: ein schiefes rhomboïdisches Prisma. — Ueber die Krystallform der Chinasäure scheint noch gar nichts ausgemacht zu sein. Früher kannte man die Säure nur in Wärzchen und Blättchen krystallisirt. Henry und Plisson erhielten sie in ziemlich grossen und netten Krystallen. Die vom Verf. untersuchte bildet eine schöne Krystalldruse von etwa 1 Quadratzoll Grösse. Die hervorragenden Krystalle sind zum Theil einige Linien lang und bei flüchtigem Ansehen sehr ähnlich der Weinsäure. Sie zeigen sich als schiefe rhomboïdische Prismen mit verkürzter kleinerer horizontaler Nebenaxe, so dass sie in verwendeter Stellung als rhomboïdische Tafeln erscheinen. Die Prismen sind nur zuweilen durch Abstumpfung einer Grund- oder Seitenkante ein wenig verändert. Sie sind von blättriger Structur und einer deutlichen Spaltbarkeit nach den grösseren Seitenflächen der Grundform.

9) Citronensäure. — Grundform: ein gerades rhombisches Prisma. — Bekanntlich hat man bisher angenommen, dass die Citronensäure mit 5 und mit 4 At. aq. krystallisire, und dass nur die erstere durch Austrocknen einen Theil ihres Wassers abgeben könne. Nach dem Verf. enthält aber die käufliche Säure bekanntlich nur 3 aq. Man darf wohl glauben, dass Brooke unsere gewöhnliche Citronensäure, = 3 aq. + $\overline{C}$, krystallographisch untersucht habe. Ihm zufolge gehört die Krystallform der Citronensäure in das zwei- und zweigliedrige System, oder jetzt in das ein- und einaxige System. — Dieser Angabe entspricht nun auch die aufgestellte Grundform für die käufliche oder dreiatomige Citronensäure. Ihre Krystalle sind kurze gerade rhombische Prismen, deren spitze Ecken bis zur Zuschärfung der Prismen abgestumpft sind. Gewöhnlicher jedoch treten noch Abstumpfungen der stumpfen Ecken der Grundform hinzu, wo alsdann die Prismen ungleichmässig vierflächig zugespitzt erscheinen. Die vier Seitenkanten des geraden rhombischen Prisma sind entweder sämmtlich einfach abgestumpft, und dann zeigen sich die Krystalle als ungleichmässig achtseitige Prismen, oder es treten noch andere verticale Flächen hinzu. Bei schneller und gestörter Krystallisation bildet die Citronensäure auch eine blättrig- oder faserig-strahlige Krystall-

masse. Sie besitzt eine ausgezeichnete Spaltbarkeit, und zwar nach der Abstumpfungsfläche der scharfen Seitenkanten der Grundform.

10) Traubensäure. — Grundform: ein schiefes rhomboïdisches Prisma. — Nach WALCHNER gehört die Krystallform der Traubensäure in das ein- und eingliedrige System. — Die Krystalle dieser Säure sind eben solche Prismen, deren längere oder kürzere scharfe Grundkanten abgestumpft sind, woraus denn eine Zuschärfung der Prismen hervorgeht. Oder es sind öfters die Prismen, wegen einer Abstumpfung der spitzen Grundecken der Grundgestalt, unregelmässig dreiflächig zugespitzt. An den Seiten des Prisma findet sich, ausser einigen anderen Flächencombinationen, besonders eine asymmetrische oder vielmehr hemiëdrische Abstumpfung einer scharfen Seitenkante. Eine Spaltbarkeit ist an dieser Säure nicht wahrzunehmen. Der Bruch ist glasglänzend. Häufig krystallisirt die Traubensäure in drusenförmigen dicken Krystallrinden, und bei schneller und gestörter Krystallisation bildet sie eine strahlige und federförmige Krystallmasse.

11) Weinsäure. — Grundform: ein schiefes rhomboïdisches Prisma. — Die Krystallisation der Weinsäure wird von denen, welche sie überhaupt berücksichtigen, gar mannigfaltig beschrieben. Genau ist sie von BROOKE gemessen und bestimmt worden, dem zufolge sie in das zwei- und eingliedrige System gestellt ist. — Dieser Bestimmung entspricht nun auch die Annahme eines schiefen rhomboïdischen Prisma als Grundform für die Weinsäure, dessen Axendimensionen, wie sich von selbst versteht, eigenthümlich und folglich auch verschieden sind von denen der ähnlichen Grundform der Traubensäure. Hieraus erklärt sich denn auch die Verschiedenheit zwischen Weinsäure und Traubensäure in Ansehung ihrer Flächencombinationen. Die Krystalle der Weinsäure sind schiefe romboïdische Prismen mit abgestumpften scharfen Grundkanten und scharfen Seitenkanten. Oefters sind die Prismen in der Richtung der zweiten horizontalen Nebenaxe, also nach den grösseren Seitenflächen, verkürzt und erscheinen dann in verwendeter Stellung als rhomboïdische Tafeln. Eine Spaltbarkeit ist nicht daran wahrzunehmen; der Bruch ist uneben und glasglänzend. Häufig bildet die Weinsäure drusenförmige Krystallrinden, und bei schneller und gestörter Krystallisation auch eine krystallinisch-blättrige Masse.

12) Schleimsäure. — Grundform: ein schiefes rhombisches Prisma. — Man hat sich bisher, wie es scheint, lediglich mit der Angabe begnügt, dass die Schleimsäure ein krystallinisches Pulver darstelle. Indessen besteht dieses vermeintliche Pulver der Schleimsäure (insbesondere der Milchzuckersäure) aus vollkommen ausgebildeten regelmässigen Krystallen. Die feinen Krystallrinden, in denen sie sich manchmal aus der wässrigen Lösung absetzt, sind wahre mikroskopische Krystalldrusen. Ihre Krystalle erscheinen bei

starker Vergrösserung als schiefe rhombische Prismen mit so starker Abstumpfung der beiden scharfen Seitenkanten, dass sie sich als ganz platte sechsseitige Prismen, oder in verwendeter Stellung als Tafeln darstellen. Oefters sind auch die stumpfen Seitenkanten zugleich abgestumpft, und dann zeigen sich die Prismen vierseitig. Gewöhnlich sind die Prismen an ihren Enden zugeschärft wegen starker Abstumpfung der Seitenecken der Grundform.

13) Gallussäure. — Grundform: ein gerades rhombisches Prisma. — Die Krystalle der reinen Gallussäure werden gewöhnlich Nadeln genannt. Diese Bezeichnung ist aber unrichtig, da die Krystalle eine gleichmässige lineare Ausdehnung haben und keineswegs in eine Spitze auslaufen, wie es der Begriff von Nadel verlangen würde. Die sich bildende Gallussäure, von welcher Liebig angiebt, dass sie in grossen dicken zusammengehäuften Säulen krystallisire, hat W. bis jetzt nur als ein körnig-krystallinisches Pulver beobachten können, dessen Körner unter dem Mikroskope ihm als unvollständige kurze, manchmal farblos durchsichtige Prismen erschienen sind. Da aber die rohe Gallussäure nach seiner Untersuchung Kalk, Kali und auch Ammoniak enthält, so kann ihre Krystallform hier ohne Weiteres nicht in Betracht gezogen werden. Die genaue krystallographische Beschreibung der Gallussäure von Brooke bezieht sich höchst wahrscheinlich auf die Brenzgallussäure, welche man bekanntlich früherhin für einerlei mit der Galluss. hielt. Wenn nach Brooke's Beschreibung die Krystallform der Gallussäure in das ein- und eingliedrige System zu setzen ist, so folgt schon allein daraus ein zuverlässiger und bestimmter Unterschied zwischen der sublimirten und der aus einer wässrigen Lösung krystallisirten gemeinen Gallussäure. — Die feinen, locker zusammengehäuften Krystalle der reinen und namentlich auch von Ammoniak freien Gallussäure zeigen sich unter dem Mikroskope als glasglänzende, farblos durchsichtige oblonge Tafeln, die an den beiden längeren Seiten gleichmässig zugeschärft, an den beiden kürzeren gerade abgeschnitten sind. Sie können also betrachtet werden als platte, ungleichmässig sechsseitige Prismen, entstanden durch eine starke Abstumpfung der beiden scharfen, oder vielleicht auch der beiden stumpfen Seitenkanten eines geraden rhombischen Prisma. Bei der Annahme dieser Grundform gehört aber die Krystallform der Gallussäure in das ein- und einaxige System, oder in das rhombische, nach Naumann. Die Richtigkeit der Ableitung folgt aus der deutlichen Spaltbarkeit der Krystalle nach den Endflächen, also rechtwinklig gegen die Hauptaxe eines geraden rhombischen Prisma. Eine zweite Spaltungsebene scheint zu liegen parallel den verticalen Abstumpfungsflächen der Seitenkanten des Prisma. (*Journ. f. pr. Chem. XXIII. p.* 193—210.)

Schweissbarkeit des Palladiums, von BIEWEND.

Das auf nassem Wege dargestellte Palladium erscheint in sehr fein vertheiltem Zustande als lockere schwammartige Stückchen, kleine Schuppen und Blättchen. Das am feinsten zertheilte Palladium hat bei durchfallendem Lichte eine kirschrothe Farbe, welche man besonders gut bemerkt, wenn es mit Wasser aufgeschlämmt ist.

Um nun einen Versuch, das Palladium durch Schweissen in ein zusammenhängendes Stück zu bringen, anzustellen, verfuhr der Verf. ganz, wie man es beim Platin nach dem Verfahren von WOLLASTON thut, und es wurde der Apparat nur, der geringen Menge Palladiums wegen, modificirt. Das Palladiumpulver, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, wurde in einer starken, unten abgeschliffenen Glasröhre mittels eines passenden Stempels in kleine runde Scheiben verwandelt. Diese porösen Palladiumscheiben, getrocknet und vor dem Löthrohre auf einer kleinen Kapelle von Knochenasche oder auf Platindraht stark ausgeglüht, dann schnell auf einen kleinen, nahe stehenden Amboss gebracht und durch einen raschen Schlag mit einem Hammer verdichtet, gaben bei öfterer Wiederholung des Glühens und darauf folgenden Hämmerns vollkommen zusammenhängende dünne Bleche, wodurch die Schweissbarkeit des Palladiums erwiesen ist.

Farbe und Glanz des auf diese Weise erhaltenen polirten Palladiumbleches ist wie beim reinen Platin; aber in Bezug auf Dehnbarkeit steht das Platin dem Palladium bedeutend voran, indem sich letzteres nur bei oft wiederholtem Ausglühen dünner hämmern lässt, ohne Kantenrisse zu bekommen, und auch bis zum rechten Winkel gehendes Hin- und Herbiegen nicht gut verträgt, ohne zu zerbrechen.

Andere von den porösen Palladiumscheiben wurden, um zunächst ein starkes Zusammensintern zu bewirken, auf einer Unterlage von reinem weissen Quarzsand in wohl verkitteten hessischen Tiegeln in einem Eisenprobirofen einer für Eisenproben hinlänglichen Temperatur ausgesetzt. Nach dem Erkalten der Tiegel fanden sich die Kanten der Palladiumscheiben ganz abgerundet, und die linsenförmige Gestalt wie die geflossene Oberfläche derselben zeigte deutlich, dass das Palladium bei der angewandten Temperatur in fast vollständigen Fluss gekommen war. Bei dem Aushämmern dieser zusammengeschmolzenen Exemplare war dieselbe Vorsicht nöthig, wie bei den blos geschweissten Stücken, und die Produkte waren auch in Bezug auf Biegsamkeit, Farbe und Glanz ganz gleich. *(Journ. für prakt. Chem. XXIII. p.* 248 — 249.)

Kleinere Mittheilungen.

Chromsulfuret, dem Oxyd entsprechend, erhält man nach O. HARTEN, wenn ganz trocknes Schwefelwasserstoffgas in Weissglühhitze über vorher ausgeglühtes Chromoxyd geleitet wird. Feuchtes Gas liefert die Verbindung nicht. Auch mit Chromsäure entsteht die Verbindung unter heftigem Erglühen der Chromsäure und Abscheidung von Schwefel und Wasser. Sie ist schwarz, pulvrig, verbrennt in der Hitze unter Entwicklung schwefliger Säure zu Chromoxyd. Aus Chromsäure wird die Verbindung als geschmolzene eisengraue Masse erhalten. Die Analyse durch Chlor, wobei man das Chrom aus dem Chromchlorür, den Schwefel nach Zersetzung des Chlorschwefels in Wasser als schwefels. Baryt bestimmte, gab jedoch für beide gleiche Resultate, entsprechend der Formel $Cr_2\ S_3$. *(Ann. der Chem. u. Pharm. XXXVII. p.* 349—350.)

Intelligenz-Blatt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



17. Juli 1841. №. 31.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

J. Redtenbacher* und J. Liebig über das Atomgewicht des Kohlenstoffs.

Auch die Verf. fanden sich durch den Kohlenstoffüberschuss in den Analysen des Naphthalins und ähnlicher Körper, welcher sich nicht wohl auf andere Weise genügend erklären lässt, zu einer Revision des Kohlenstoffatomgewichts bewogen.

Es bieten sich zur Prüfung und neuen Bestimmung des Atomgewichts des Kohlenstoffs mehrere Wege dar. Der directe Weg, die Verbrennung von einem bekannten Gewicht von reinem Kohlenstoff und die Ausmittelung der Quantität der gebildeten Kohlensäure ist zur Entscheidung der Frage über das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffatoms um so weniger geeignet, da die Aufsammlung der Kohlensäure einen zusammengesetzten Apparat erfordert, dessen Anwendung das Zutrauen zu diesen Bestimmungen schwächt. In der That, wenn man erwägt, dass selbst bei Anwendung von mehreren Grammen Kohlenstoff die Differenzen im höchsten Fall sich um 8 bis 10 Milligrammen bewegen, so giebt ein zusammengesetzter Apparat keine Bürgschaft für eine absolute Genauigkeit.

Wir können dagegen mit grosser Zuverlässigkeit das Atomgewicht vieler organischer Verbindungen und namentlich vieler organischen Säuren durch das Gewichtsverhältniss bestimmen, in welchem sie sich mit Silberoxyd, oder,

* Seit Kurzem Prof. der pharm. Chemie in Prag.

wenn man will, mit metallischem Silber verbinden. Diese organischen Säuren enthalten mehrere Atome Kohlenstoff, verbunden mit gewissen Proportionen Sauerstoff und Wasserstoff, welche letzteren sich mit grosser Leichtigkeit ausmitteln lassen. Es ist klar, dass, wenn die Formeln dieser Säuren mit Gewissheit bekannt sind, wir das Gewicht mehrerer Kohlenstoffatome in Summa erhalten, wenn wir von dem aus dem Silbersalz derselben genau bestimmten Atomgewicht dieser Säuren, die Anzahl der Atome Sauerstoff und Wasserstoff hinwegnehmen. Die Summe der erhaltenen Kohlenstoffatome muss, wenn das seither angenommene Kohlenstoffatom richtig ist, ein Multiplum desselben sein mit einer ganzen Zahl, oder es muss sich eine Differenz ergeben, welche ausdrückt, wie weit sich dieses Atomgewicht von dem wahren entfernt. Es giebt keinen Körper, dessen Atomgewicht wir mit grösserer Sicherheit als bekannt und scharf bestimmt betrachten, als das des Silbers; die ausgedehnte und wichtige Anwendung, welche GAY-LUSSAC davon in seiner Silberprobe auf nassem Wege gemacht hat, jeder seiner Versuche darüber muss als ein neuer Beweis für seine Richtigkeit angesehen werden; was den Wasserstoff betrifft, so hat man höchstens Grund zu glauben, dass sein Atomgewicht etwas kleiner ist, als wir seither annahmen. In den drei letzten, von BERZELIUS und DULONG angestellten Analysen des Wassers sind nämlich die folgenden Zahlen erhalten worden:

Sauerstoff	88,942	88,809	88,954
Wasserstoff	11,058	11,191	11,046
	100,000	100,000	100,000

Wenn wir das Atom Wasserstoff zu 6,2398 annehmen, so liegen die äussersten Fehlergrenzen zwischen den Zahlen 6,3055 und 6,2085. Die Differenz zwischen beiden Zahlen beträgt 0,0970, sie würde das Atomgewicht des Kohlenstoffs von 76,437 auf 76,534 in dem einen Fall erhöhen oder auf 76,340 vermindern. Nehmen wir das Mittel 6,2398 an, so fallen die Fehlergrenzen in den Bestimmungen des Kohlenstoffs in die zweiten Decimalen. Die Aenderungen, die hierdurch möglich sind, fallen, wie man sieht, in die Beobachtungsfehler.

Die gewählte Methode gestattet demnach das Atomgewicht des Kohlenstoffs in dem Zustande zu bestimmen, in dem er in den organischen Verbindungen enthalten ist; sie setzt nur drei Wägungen voraus, nämlich 1) die des Gefässes, worin das Salz verbrannt wird, 2) die des Silbersalzes und 3) die des rückbleibenden Silbers. In diesen drei Wägungen wird kein Apparat gewechselt, sie geschehen in einem und demselben Porzellangefässe, dessen Gewicht unveränderlich ist. Barometerstand und das Feuchtigkeitsverhältniss der Luft haben auf die Versuche keinen Einfluss, das rückbleibende metallische Silber ist nicht hygroskopisch.

Die einzige Vorsicht, auf welche in diesen Versuchen alle Aufmerksamkeit gerichtet werden muss, ist, wie sich von selbst versteht, die völlige Reinheit des Salzes und namentlich die völlige Abwesenheit von allem hygroskopischen Wasser.

Es giebt nur wenige Silbersalze, die sich zu Bestimmungen dieser Art eignen; die meisten sind käsige oder pulverige Niederschläge, die sich mit einem Theil des Fällungsmittels verbinden. Die Quantität von fremden Substanzen, welche diesen Silberniederschlägen anhängt, ist so klein, dass sie gewöhnliche Atomgewichtsbestimmungen nicht ungenau macht. Es wurden unter allen diejenigen gewählt, welche vollkommen krystallinisch, beim Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur kein Wasser zurückbehalten und nicht hygrometrisch sind, und die, dies war unter den gesuchten Silbersalzen eine Haupteigenschaft, beim Erhitzen nicht verpufften. Das gewählte Silbersalz durfte zuletzt beim Glühen kein Kohlensilber hinterlassen.

Das Cyansilber ist durch Fällung von salpetersaurem Silberoxyd mit Blausäure leicht rein zu erhalten, man kann es sogar in grossen glänzenden Tafeln krystallisirt erhalten, wenn man in eine heisse Mischung von Blausäure mit Ammoniak verdünnte Silberauflösung giesst und ruhig erkalten lässt, die erhaltenen Krystalle mit Ammoniakflüssigkeit sorgfältig auswäscht und bei 120° trocknet. Sie verlieren bei dieser und schon bei gewöhnlicher Temperatur alles Ammoniak und werden undurchsichtig milchweiss, ohne sonst eine Aenderung in ihrer Form zu erfahren, allein sie liessen sich durchaus nicht anwenden, weil sie durch den Einfluss der Hitze eine bis jetzt nicht beobachtete Zersetzung erleiden.

Das Cyansilber schmilzt nämlich beim ersten Erwärmen ohne Gasentwicklung, bei stärkerer Hitze entwickelt sich Cyangas und es bildet sich halb Cyansilber; über einen gewissen Punkt hinaus zersetzt sich dieses mit einer Feuererscheinung, mit einer Art von Verglimmung entwickelt sich Stickgas und es bleibt mattweisses geschmolzenes Kohlensilber, aus dem sich die Kohle durch fortgesetzte Calcination nicht entfernen lässt. An der Oberfläche des Kohlensilbers verbrennt der Kohlenstoff, es entsteht eine Schicht reines Silber, was den innern Theil vor der Einwirkung des Sauerstoffs schützt. Löst man aber den Rückstand in verdünnter Salpetersäure auf, so bleibt ein Netzwerk von reiner Kohle.

Das benzoësaure Silberoxyd verhält sich ähnlich, wie das Cyansilber; es lässt sich leicht und vollkommen rein in schönen glänzenden, nicht hygroscopischen Krystallen darstellen; wird es in Massen von 7 bis 12 Grammen verbrannt, so schmilzt es und zersetzt sich, allein selbst nach zwölfstündigem Glühen bleibt in dem rückständigen Silber noch eine sehr beträchtliche Menge Kohle.

Das oxalsaure Silberoxyd schien anfänglich vor allen andern zu diesen Bestimmungen anwendbar zu sein, allein es ist beinahe unmöglich, es wasserfrei zu erhalten und es verpufft in grösseren Massen, wie Knallquecksilber. Zu den nachfolgenden Versuchen wurde essigsaures, weinsaures, traubensaures und äpfelsaures Silberoxyd angewendet.

Die Essigsäure lässt sich vor allen andern Säuren, vermöge ihrer Flüchtigkeit, sehr rein gewinnen. Man wählte dazu einen blendend weissen, mehrmals umkrystallisirten Bleizucker, den man auf gewöhnliche Weise durch Schwefelsäure zerlegte. Die erhaltene Essigsäure war frei von schwefliger Säure, sie wurde zum Ueberfluss nochmals über etwas Braunstein rectificirt. Die reine Essigsäure wurde mit Ammoniak theilweise gesättigt und warm mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der erhaltene blendendweisse Niederschlag, welcher die Form von kleinen silberglänzenden Blättchen besitzt, wurde auf einem Filter vollkommen ausgewaschen, sodann in heissem Wasser gelöst, filtrirt und in einem Becherglase erkalten gelassen, wo sich am Boden, an der Oberfläche und an den Wänden zolllange breite glänzende Nadeln von essigsaurem Silberoxyd bildeten. Sie wurden aufs Neue mit reinem Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet, sodann in einem Achatmörser fein zerrieben und bei einer Temperatur von 103° C. so lange einem trocknen Luftstrome ausgesetzt, bis sich ihr Gewicht nicht mehr änderte.

Vor jedem einzelnen Versuche wurde das abgewogene Salz nochmals im Wasserbade eine Stunde lang erhitzt, sodann unter einer Glocke mit concentrirter Schwefelsäure erkalten lassen und wieder gewogen. Es kam niemals vor, dass sich hierdurch sein Gewicht merklich änderte, nichts desto weniger wurde diese Vorsicht jedesmal gebraucht.

Die Wägungen, so wie die Verbrennungen wurden in einem dünnwandigen Tiegel von Meissner Porcellan, welcher mit einem Platindeckel geschlossen gehalten wurde, vorgenommen. Alle Versuche liessen sich glücklicherweise mit einem und demselben Porzellantiegel anstellen, dessen Gewicht also eben so oft controllirt wurde, als Wägungen überhaupt gemacht wurden.

Das Verbrennen des essigsauren Silberoxyds geht ausnehmend leicht ohne Aufblähen und Spritzen von Statten; im Anfang färbt sich das Salz grau, es destillirt bei vorsichtigem Erwärmen die Essigsäure ab, wobei das Salz braun wird; zuletzt, wenn man keinen Geruch nach Essigsäure mehr bemerkt, bleibt ein graues Skelett von Silber, von der Form des verbrannten Salzes. Giebt man jetzt starkes Feuer und lässt durch Hebung des Platindeckels einen Luftstrom zu, so entsteht durch die ganze Masse ein sichtbares Verglimmen und es bleibt ein Schwamm von glänzend weissem metallischem Silber.

Nach dem Erkalten wurde der Tiegel mit dem Silber gewogen, sodann aufs Neue der Glühhitze ausgesetzt, wieder gewogen und so fortgefahren, bis auch die leiseste Veränderung von der Waage nicht mehr angezeigt wurde. Durch Auflösung des Silbers in verdünnter Salpetersäure überzeugte man sich jedesmal noch besonders von der Abwesenheit alles Kohlensilbers.

Die Wägungen wurden mit einer Waage angestellt, die bei 20 Grammen Belastung ein halbes Milligramm noch vollkommen sicher anzeigte. Die Gewichte (von Oertling in Berlin) wurden vor der Wägung sorgfältig verglichen, sie zeigten keinen wahrnehmbaren Fehler in ihren Unterabtheilungen.

Es wurde zuletzt die Vorsicht gebraucht, die Hälfte der Versuche mit frisch dargestelltem Salze anzustellen, und es ist zu bemerken, dass sich die Zahlen auf Salze von verschiedenen Bereitungsarten beziehen.

Das weinsaure Silberoxyd ist nicht ganz leicht im krystallinischen Zustande zu erhalten. Fällt man salpetersaures Silberoxyd mit reinem Seignettesalz in der Kälte, dem man durch Zusatz von etwas Salpetersäure die schwach alkalische Reaction genommen hat, die es gewöhnlich besitzt, so entsteht ein käsiger, nicht krystallinischer Niederschlag. Geschieht die Fällung durch Mischung der siedend heissen verdünnten Auflösungen, so färbt sich die Flüssigkeit bräunlich, ohne Trübung, und beim Erkalten schlägt sich metallisches Silber in braunen Blättchen nieder. Nimmt man hingegen eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, erhitzt sie auf 80 bis 85° C. und giesst nun eine mässig concentrirte heisse Auflösung von weinsaurem Natronkali hinzu, so entsteht ein Niederschlag, der beim Umschütteln anfänglich wieder verschwindet; hört man mit dem Zusatz des weinsauren Natronkali's auf, sobald der Niederschlag bleibend wird und sich nicht wieder auflöst, und lässt nun erkalten, so scheidet sich das weinsaure Silberoxyd in feinen Schuppen ab, welche nach dem vollkommnen Auswaschen und Trocknen blendendweiss, metallisch glänzend, wie polirtes Silber sind. Zu dieser Darstellung muss die Flüssigkeit stets einen schwachen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd enthalten.

Das reine weinsaure Silberoxyd wurde mit den nämlichen Vorsichtsmassregeln, wie das essigsaure Silberoxyd getrocknet und sein Silbergehalt durch Verbrennung bestimmt. Bei gelinder Erwärmung des Salzes destillirt Brenzweinsäure und Kohlensäure ab, und es bleibt, ohne Spritzen und Aufblähen, ein Schwamm von glänzendem metallischen Silber, welches, mit Wasser ausgelaugt, an dieses keine Spur von Alkali abgab. Von vier Bestimmungen sind je zwei mit Salzen von verschiedener Bereitungsart angestellt, die fünfte wurde bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Constitution der organischen Säuren mit ganz besonderer Sorgfalt und in der Absicht an-

gestellt, eine mögliche Verschiedenheit in dem Atomgewicht der Weinsäure und Traubensäure zu entdecken.

Zur Darstellung des traubensauren Silberoxyds wurde sehr reine Traubensäure mit Ammoniak zur Hälfte neutralisirt, das entstandene schwerlösliche saure Salz mit Wasser abgewaschen, in ammoniakhaltigem Wasser zum zweitenmal gelöst und mit Salpetersäure wieder gefällt. Das erhaltene saure traubensaure Ammoniak war blendend weiss und vollkommen rein, es wurde ganz nach dem beim weinsauren Silberoxyd beschriebenen Verfahren zur Darstellung von krystallinischem traubensauren Silberoxyd angewendet. Beide unterscheiden sich dem Ansehen nach nicht von einander, allein das traubens. Salz ist minder löslich in heissem Wasser, als das weinsaure.

Das äpfelsaure Silberoxyd wurde vermittels saurem äpfelsauren Kalk und salpetersaurem Silberoxyd dargestellt. Der saure äpfelsaure Kalk ist durch Krystallisation vermöge seiner sehr ungleichen Löslichkeit in heissem und

No.		Gewicht des Salzes in Grammen.		Gewicht des Silbers in Grammen.		In 100		
						Silber.		Silberoxyd.
								Essigsaures
1	„	4,8735	„	3,1490	„	64,615	„	69,396
2	„	7,5870	„	4,9030	„	64,624	„	69,402
3	„	6,4520	„	4,6950	„	64,623	„	69,405
4	„	5,7905	„	4,7415	„	64,614	„	69,395
5	„	4,1000	„	2,6490	„	64,610	„	69,390
Mittel		28,803	„	18,612	„	64,618	„	69,399
								Weinsaures
1	„	3,8400	„	2,2770	„	59,297	„	63,684
2	„	2,7597	„	1,6365	„	59,299	„	63,688
3	„	3,2356	„	1,9183	„	59,287	„	63,674
4	„	5,4217	„	3,2147	„	59,293	„	63,682
5	„	0,9630	„	0,5710	„	59,293	„	63,681
Mittel		16,220	„	9,6175	„	59,294	„	63,682
								Traubensaures
1	„	5,2640	„	3,1210	„	59,290	„	63,676
2	„	9,2668	„	5,4945	„	59,292	„	63,679
3	„	4,6730	„	2,7705	„	59,287	„	63,674
4	„	1,6320	„	0,9675	„	59,283	„	63,670
5	„	6,5976	„	3,9113	„	59,284	„	63,671
Mittel		27,4334	„	16,2648	„	59,287	„	63,675
								Aepfelsaures
1	„	6,8730	„	4,2610	„	61,996	„	66,583
2	„	4,2635	„	2,6440	„	62,015	„	66,604
3	„	4,4305	„	2,7495	„	62,059	„	66,651
4	„	6,6490	„	3,5030	„	62,011	„	66,599
5	„	4,6820	„	2,9015	„	61,972	„	66,557
Mittel		25,898	„	16,059	„	62,009	„	66,597

kaltem Wasser sehr leicht vollkommen rein zu erhalten; das salpetersaure Silberoxyd wurde mit der warmen verdünnten Auflösung des sauren äpfels. Kalksalzes vermischt, wo sich sogleich ein körnig krystallinischer, sehr schwerer Niederschlag bildet. Da das Waschwasser des Silberniederschlags auch nach mehrtägigem Auswaschen noch Spuren von Kalk enthält, so wurde der ganze Niederschlag in sehr verdünnter Salpetersäure gelöst, und zu dieser Auflösung tropfenweise Ammoniak zugesetzt, mit der Vorsicht, dass stets freie Säure im Ueberschuss vorhanden blieb. Das äpfelsaure Silberoxyd scheidet sich in diesem Fall kalk- und ammoniakfrei ab und ist nach dem fortgesetzten Auswaschen vollkommen rein.

Das äpfelsaure Silberoxyd zerlegt sich beim Erhitzen, indem es zusammenschmilzt, unter Entwicklung von Fumarsäure, Kohlensäure und Wasser, es bleibt ein lockerer kohlenfreier Silberkuchen.

Es folgen nun in tabellarischer Uebersicht die Resultate der Versuche:

Theilen / Säure.		Atomgewicht des Salzes.		Summe der vier Kohlenstoffatome.		Kohlenstoffatom.
Silberoxyd.						
30,604	„	2091,790	„	302,745	„	75,686
30,598	„	2091,504	„	302,458	„	75,615
30,595	„	2091,511	„	302,465	„	75,616
30,605	„	2091,804	„	302,758	„	75,689
30,610	„	2091.951	„	302,905	„	75,726
30,601	„	2091,680	„	302,634	„	75,658
Silberoxyd.						
36,316	„	2279,390	„	302,824	„	75,706
36,312	„	2279,270	„	302;704	„	75,676
36,326	„	2279,751	„	303,185	„	75,799
36,318	„	2279,530	„	302 964	„	75,741
36;319	„	2279,505	„	302,939	„	75,735
36,318	„	2279,491	„	302,925	„	75,731
Silberoxyd.						
36,324	„	2279,670	„	303,104	„	75,776
36,321	„	2279,561	„	302,994	„	75,749
36,326	„	2279,751	„	303,184	„	75,796
36,330	„	2279,920	„	303,354	„	75,838
36,329	„	2279,890	„	303,325	„	75,831
36,325	„	2279,711	„	304,145	„	75,786
Silberoxyd.						
33,417	„	2180,141	„	303,575	„	75,894
33,396	„	2179,490	„	302,924	„	75,731
33,349	„	2177,951	„	301,385	„	75,346
33,301	„	2179,621	„	303,054	„	75,764
33,443	„	2181,011	„	304,444	„	76,111
33,403	„	2179,707	„	303,141	„	75,785

Der Sauerstoff verhält sich in der Essigsäure, Aepfelsäure, Traubensäure und Weinsäure wie die Zahlen 3 : 4 : 5; der Wasserstoff wie 4 : 6.

Von einer fremden Beimischung in diesen Salzen, wodurch das Kohlenstoffatom hätte vergrössert werden können, kann nach einer Uebereinstimmung, wie die ist, welche obige Analysen zeigen, nicht die Rede sein. Man hat aber noch andere directe Beweise für ihre Richtigkeit, und dies sind die Zahlen, welche Berzelius in seinen Analysen des wein- und traubensauren Bleioxyds erhalten hat und die hier folgen.

Weinsaures Bleioxyd.

No.		Salz.		Bleioxyd.		In 100 Theilen Bleioxyd.		In 100 Theilen Säure.
1	„	2,000	„	1,25449	„	62,7245	„	37,2755
2	„	2,000	„	1,25434	„	62,7170	„	37,2830
3	„	2,000	„	1,25522	„	62,7610	„	37,2390
4	„	2,8873	„	1,81212	„	62,7618	„	37,2382
Mittel		8,8873	„	5,57617	„	62,7431	„	37,2569

No.		Atomgewicht des Salzes.		Summe von vier Kohlenstoffatomen.		Atomgewicht des Kohlenstoffs.
1	„	2223,191	„	303,743	„	75,936
2	„	2223,460	„	304,012	„	76,003
3	„	2221,904	„	302,456	„	75,614
4	„	2221,871	„	302,423	„	75,606
Mittel		2222,531	„	303,082	„	75,771

Traubensaures Bleioxyd.

Mittel aus mehreren Versuchen.

2,000 Salz gaben 1,2550 Bleioxyd, hieraus 2222,290 als Atomgew. des Salzes, 302,842 als die Summe von vier Kohlenstoffatomen, und 75,711 als Atomgewicht des Kohlenstoffs.

Wenn man die Versuche einzeln unter einander vergleicht, das gefundene Atomgewicht des Kohlenstoffs nämlich aus dem einen Salz, mit dem aus den andern, so bemerkt man leicht, dass die aus einerlei Salzanalysen abgeleiteten Zahlen mit einander genauer stimmen, als die abgeleiteten Mittelzahlen aus den verschiedenen Silbersalzen.

Dieser Abweichung muss, der Natur der Sache nach, eine Ursache zu Grunde liegen, wenn die Versuche selbst als vollkommen genau angenommen werden. Diese Ursache konnte keine andere, als das specifische Gewicht sein, was diese verschiedenen Salze besitzen; sie waren in der Luft und nicht im luftleeren Raume gewogen worden, je nach dem Verhältniss ihrer ungleichen Dichtigkeit mussten sie ungleiche Volumina Luft aus dem Raum verdrängen. Alle diese Salze mussten beim Wägen an Gewicht verlieren, das specifisch leichtere mehr als das specifisch schwerere Salz.

Die Verfasser haben die specifischen Gewichte der analysirten Salze auf die Weise bestimmt, dass sie bekannte Gewichte davon in einer gesättigten Auflösung des Salzes in Wasser wogen und das spec. Gewicht dieser Auflösung mit dem von reinem Wasser verglichen.

3,1281 Grm. essigsaures Silberoxyd verdrängten 1,000 Grm. Wasser = 1 Kubikcentimeter Wasser bei 15°. 1 Kubikcentimeter Luft wiegt aber bei dieser Temperatur 0,00123 Grm. (log. 0,0905137 — 2), es verdrängten also 28,803 Grm. essigsaures Silberoxyd 0,0113 Grm. atmosphärische Luft. Diese 28,803 Grm. Salz wogen demnach eigentlich 28,814 Grm.; allein sein Gewicht war mit 28,803 Grm. Messinggewicht bestimmt, welche bei 7,8 spec. Gewicht 0,00455 Grm. Luft verdrängten, d. h. um so viel an Gewicht in der Luft verloren.

Obige 28,814 Grm. essigsaures Silberoxyd wogen daher 28,8098 Grm. und die nach seinem Verbrennen rückbleibenden 18,612 Grm. metallisches Silber wiegen blos 18,6113 Grm.

Von 28,8098 Silbersalz sind nach dieser Correction erhalten worden 18,6113 metallisches Silber.

Wenn man auf gleiche Art das Atomgewicht des weinsauren Silberoxyds, dessen spec. Gewicht = 3,4321, das des traubensauren Silberoxyds, sein spec. Gewicht ist = 3,7752, das des äpfelsauren Silberoxyds, mit einem spec. Gewicht = 4,0016, auf den leeren Raum reducirt, so hat man

	Salz.		Silber.		Atom des Kohlenstoffs.	Differenz v. Mittel
Essigs. Silberoxyd	28,8098	„	18,6113	„	75,804	— 0,050
Weins. —	16,223	„	9,6171	„	75,861	+ 0,007
Traubens. —	27,438	„	16,2641	„	75,908	+ 0,054
Aepfels. —	25,9019	„	16,0596	„	75,843	— 0,011
Mittel der Atomgewichte des Kohlenstoffs					75,854	

Die Differenzen liegen also in der vierten Stelle oder in der zweiten Decimale von der Atomzahl des Kohlenstoffs.

Das Atomgewicht des Kohlenstoffs ist demnach 75,854.

Multiplicirt man dieses Atomgewicht des Kohlenstoffs mit dem spec. Gewicht des Sauerstoffs 75,854 × 1,1026, so erhält man für das hypothetische Gewicht eines Volumens Kohlenstoffdampfes 0,83636
und addirt man hierzu 2 Vol. Sauerstoffgas 2,20520

$$\frac{3{,}04156}{2}$$

so hat man für das spec. Gewicht des kohlensauren Gases 1,521. Die neue Bestimmung hält also die Mitte zwischen den Resultaten, welche das spec. Gewicht der Kohlensäure nach BIOT und ARAGO (1,519, Atomgewicht 75,53), und nach BERZELIUS und DULONG (1,524, Atomgewicht 76,437) durch Rechnung liefern.* *(Annal. der Chem. und Pharm. XXXVIII. p.* 113 — 140.)

Ueber die gegenseitige Zersetzung des Ammoniaks mit den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und eine darauf gegründete Reinigungsmethode der Schwefelsäure, von PELOUZE.

Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur concentrirte Schwefelsäure mit krystallisirtem salpetersauren Ammoniak zusammenbringt, so löst sich das Salz ohne Veränderung auf, und bei der Destillation erhält man Salpetersäure und schwefelsaures Ammoniak. War aber das salpetersaure Ammoniak möglichst entwässert und erhitzt man es mit seinem ungefähr 50fachen Gewichte

* In demselben Bande der Annalen S. 195 — 216 unterwirft LIEBIG die Abhandlung von DUMAS und STAS einer Kritik, deren allgemeinen Gang wir wenigstens kurz andeuten wollen. — Der Einfluss des falschen Kohlenstoffatomgewichts ist keineswegs sehr bedeutend gewesen, und die alten Analysen sind hinreichend genau, wie ihre Uebereinstimmung mit den durch Erfahrung gefundenen Atomgewichten der Verbindungen beweist. Es werden daher auch nach dem neuen Atomgewicht die Formeln nicht geändert, mit wenigen Ausnahmen, die sich gerade auf Verbindungen beziehen, deren Atomgewicht wegen ihrer Indifferenz nicht geprüft werden kann, wo also jede Controle fehlt. Es ist unnütz, da, wo absolute Genauigkeit unmöglich ist, die Genauigkeit auf die Spitze treiben zu wollen. Daher sich auch L. mit der Verbrennungsmethode in einem Strome von Sauerstoffgas nicht vereinigen kann. Diese Methode ist complicirter und kann nicht mehr leisten, als die auch von LIEBIG für schwer verbrennliche Substanzen ausgeführte Anwendung von chlorsaurem Kali und chroms. Bleioxyd. Leicht verbrennliche Körper verbrennen auch mit Kupferoxyd voll-

concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich Stickstoffoxydul (verunreinigt durch etwas Stickgas, rothe Dämpfe und Spuren von Salpetersäure), die Schwefelsäure bindet Wasser und sowohl die Salpetersäure, als das Ammoniak verschwinden vollständig. Nimmt man nur 10 Th. Schwefelsäure auf 1 Th.

---

ständig; schwer verbrennliche eben so gut auf die erwähnte Art, als in Sauerstoffgas, ja besser, denn ein lebhafter Gasstrom führt leicht unverbrannte brenzliche Produkte mechanisch mit fort, welche von der Kohlensäure und dem Wasser eingehüllt werden; in engen Röhren kann das Sauerstoffgas gar nicht hinreichen, alle Dämpfe vollkommen zu verbrennen; dies thut das Kupferoxyd. Uebrigens hat Rose bekanntlich noch neuerdings gezeigt, dass Kalilauge Sauerstoff absorbirt. Umgekehrt nimmt ein Luftstrom aus der Kalilauge stets Wasser mit. Aehnliches beobachtete Richardson bei seinen Steinkohlenanalysen. Varrentrapp beobachtete in einigen Versuchen, dass die Gewichtszunahme der dem Kaliapparate folgenden Röhre mit festem Kali allemal mehr betrug, als die Abnahme des Kaliapparates, wenn man reines Sauerstoffgas durchleitete. Es ist ferner bekannt, dass sich das Gewicht der Kaliapparate, wenn man sie nicht gleich wägt, in einigen Stunden um mehrere Milligramme vermehrt (durch hygrom. Feuchtigkeit), wie Stenhouse sich noch kürzlich wieder überzeugt hat. Aehnliche Gewichtsdifferenzen finden sich bei den mit schwefelsäurehaltigem Bimsstein gefüllten Röhren, auch wenn man ganz trockne Luft hindurchleitet. Es ist ferner gar nicht bewiesen, dass conc. Schwefelsäure in einem mehrere Stunden anhaltenden Gasstrome nicht auch verdampfen könne. Also ist auch die neue Methode keineswegs von allen Fehlern frei. Und in der That erhielt Dumas nach derselben und mit Anwendung seines Kohlenstoffatomgewichts doch noch Kohlenstoffüberschüsse beim Naphthalin, beim Kampher, bei der Benzoësäure. Es kann aber überhaupt nicht gebilligt werden, wenn man zu Berichtigung eines Fehlers in den organischen Analysen eine Methode anwendet, die mit der in den Analysen benutzten ganz übereinkommt oder wenigstens ganz ähnlichen Fehlern unterworfen ist. Trotz der grossen Uebereinstimmung der Resultate kann daher einer solchen Bestimmung kein entscheidender Einfluss eingeräumt werden. Man muss sich dazu einer ganz andern und ebenfalls einfachen Methode bedienen, wie dies in der obigen Arbeit von R. und L. geschehen ist. — L. giebt zu, dass eine Revision des Kohlenstoffatomgewichts nöthig gewesen sei, doch für so ungemein wichtig hält er die Sache nicht, da diejenigen Körper, auf deren Formel die Aenderung von Einfluss sein wird, fast ohne Ausnahme Kohlenwasserstoffverbindungen ohne tieferes Interesse und von einer Indifferenz sind, die eine Bestimmung des Atomgewichts nicht zulässt. — Schliesslich erklärt sich L., und gewiss mit Recht, gegen die Art, wie Dumas bei dieser Gelegenheit Berzelius angegriffen und ohne allen Grund auch die unbezweifelt richtige Atomgewichtsbestimmung des Bleies u. s. w. verdächtigt hat; es sei das Einfachste, seine Meinung dadurch zu behaupten, dass man alles dagegen Sprechende für irrig erkläre, doch sei ein solches Verfahren in der Wissenschaft ungewöhnlich. — Da Dumas übrigens die Entdeckung des richtigen Kohlenstoffäquivalents auch auf seiner Substitutionstheorie Rechnung schreiben möchte, giebt dies L. wieder Gelegenheit, sich in derselben Weise, wie schon mehrmals, gegen Theorienmacherei auszusprechen.

salpeters. Ammoniak, so wird nur der vierte Theil des letztern in Wasser und Stickstoffoxydul zerlegt, die übrigen drei Viertel erleiden die gewöhnliche Zersetzung; wenn man endlich noch weniger Säure nimmt (2 Aeq. auf 1 Aeq. Salz), oder auch selbst bei Säureüberschuss, das Gemenge nicht über 120° erhitzt, so findet die ganz gewöhnliche Zersetzung in Salpetersäure und schwefelsaures Ammoniak statt. — Salpetrigsaures Ammoniak zerfällt mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure in der Hitze in Wasser und Stickgas. — Löst man Stickstoffoxyd in Schwefelsäure auf, dann in der Flüssigkeit schwefels. Ammoniak und erhitzt bis 160°, so entwickelt sich ganz reines Stickgas, welches nur bei zu rascher Entwicklung mit Stickstoffoxyd vermengt ist. Dasselbe geschieht, wenn man Stickstoffoxyd bei 150 — 200° durch eine Auflösung von schwefelsaurem Ammoniak in concentr. Schwefelsäure leitet. Diese eigenthümliche Zersetzung von Stickstoffoxyd und Ammoniak bietet ein Mittel dar, sich reines Stickstoffgas leicht und in Menge zu verschaffen.

Durch reine Schwefelsäure wird Salpetersäure nicht zersetzt. Die ersten Hydrate beider Säuren mischen sich ohne alle Temperaturerhöhung. Enthält die eine der beiden Säuren mehr Wasser, gleichviel welche, so entzieht ihr die andere dasselbe zum Theil, aber beim Destilliren des Gemenges wird die Salpetersäure wieder gewonnen, ohne dass sich ein grösserer Verlust durch Bildung rother Dämpfe zeigte, als auch bei Destillation der Salpetersäure für sich, durch Einwirkung der Hitze und des Lichts statt gefunden haben würde. Der Verf. mischte 500 Gran sehr concentrirte Schwefelsäure mit 100 Gr. Salpetersäure von 1,448. Bei der Destillation erhielt er 88 Gr. Salpetersäure von 1,520. Letztere wurde durch Erwärmung von den rothen Dämpfen befreit, mit ihrem $6\frac{1}{2}$fachen Gewichte conc. Schwefelsäure gemischt und wieder bei 100 — 150° destillirt; man erhielt 82 Gr. Salpetersäure von 1,52. Auch eine dritte Rectification mit Schwefelsäure bewirkte noch keine Veränderung der Salpetersäure. — Es kann daher als gutes Concentrationsmittel für Salpetersäure gelten, wenn man sie wiederholt bei 140 — 150° mit Schwefelsäure rectificirt und zuletzt mit ein wenig Bleihyperoxyd erwärmt.

Die Eigenschaft des Ammoniaks, sich mit den Oxyden des Stickstoffs zu zersetzen, giebt ein Verfahren zu Reinigung der käuflichen Schwefelsäure von Stickstoffoxyd u. s. w. an die Hand, welches besser ist, als Kohle, Schwefel oder Eisenvitriol, da es nicht zu andern Verunreinigungen Veranlassung geben kann. Eine Spur zurückgehaltenes Ammoniak würde übrigens in keiner Beziehung schaden. Es genügt, der Schwefelsäure bei der gewöhnlichen Concentration in Bleikesseln $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ p. c. schwefelsauren Ammoniak zuzusetzen, um alle anwesende Stickstoffverbindungen vollkommen zu zerstören.

Die Befreiung der Schwefelsäure von Stickstoffoxyd und Salpetersäure ist aber sehr wichtig, da die Anwesenheit derselben die Schwefelsäure zu Reinigung der Oele, Bereitung von Indigsolution, Darstellung chlorfreier Salzs. mehr oder weniger ungeschickt macht, auch die Hauptursache der Zerstörung der Concentrationskessel ist. *(Comptes rendus XII. p.* 599 — 604.)

Peligot über salpetrige Säure und Untersalpetersäure.

Die Versuche des Verf. scheinen die Ansicht der Franzosen von der Untersalpetersäure (salpetrige Salpetersäure) sehr zu unterstützen. Einmal nämlich ist es dem Verf. gelungen, die Säure wasserfrei und krystallisirt zu erhalten, und zweitens hat er eine Verbindung derselben mit Bleioxyd nachgewiesen.

Das erwähnte Bleisalz bildet sich, wenn man nach Proust salpeters. Blei mit Blei behandelt. Es war längst bekannt, dass dabei Blei aufgelöst und ein neues Salz gebildet wird, welches nach Berzelius und Chevreul salpetrigsaures Bleioxyd ist. In der That aber bilden sich nach Umständen drei verschiedene Salze. Nimmt man 63 Blei und 100 salpeters. Bleioxyd, so wird bei 60 — 70° das Blei ohne Gasentwicklung aufgelöst, und man erhält ein gelbes Salz $= N_2 O_4$, 2 Pb O, aq. Dieses ist bei Bleiüberschuss mit dem folgenden Salze gemengt, von dem es aber leicht durch seine grössere Löslichkeit in Wasser getrennt werden kann. In der Hitze zersetzt es sich unter Entwicklung von Stickstoffoxyd. Es enthält nur 3,2 p. c. Wasser. — Löst man $2\frac{1}{2}$ Aeq. Blei in der siedenden Lösung von 1 Aeq. salpetersaurem Bleioxyd auf, lässt erkalten und behandelt das niedergefallene Salzgemenge mit Wasser, so bleibt ein orangefarbiges Salz $= 2 N_2 O_4 + 7$ Pb O + 3 aq. zurück; dasselbe Salz erhält man direct durch Kochen von zweifach basisch salpetersaurem Bleioxyd mit Bleioxyd. — Kocht man endlich eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd anhaltend mit 3 Aeq. Blei, so erhält man rosenrothes salpetrigsaures Bleioxyd $= N_2 O_3$, 4 Pb O, aq. Aus letzterem kann man durch Kohlensäure neutrales salpetrigsaures Bleioxyd erhalten, dessen gelbe Lösung im Vacuo lange, sehr veränderliche Prismen giebt. — Bei Analyse dieser Verbindungen wurde allemal die Sauerstoffmenge, welche die darin enthaltene Säure braucht, um in Salpetersäure überzugehen, durch die Quantität des von der essigsauren Lösung der Salze aufgelösten Bleihyperoxyds bestimmt.

Bringt man Stickstoffoxydgas und Sauerstoffoxydgas in einem geeigneten, ohne Korke construirten Apparate in ganz wasserfreiem Zustande zusammen, so entsteht nicht, wie Dulong annahm, salpetrige Säure, sondern ein bei

— 9° noch festes, in durchsichtigen Prismen krystallisirendes Produkt, dessen Analyse durch Kupfer 30,4 p. c. Stickstoff nachwies, also wasserfreie Untersalpetersäure. Die so gewonnene Säure kocht bei + 22°, schmilzt bei — 9°, einmal geschmolzen erstarrt sie selbst bei — 15 — 17° nicht wieder. Sind die Gase feucht, so erhält man flüssige Produkte, wie MITSCHERLICH und DULONG. Diese sind aber auch nicht reine salpetrige Säure, sondern Gemenge von ihr und Untersalpetersäure. Die durch Erwärmung von Stärke mit Salpetersäure erhaltene dunkelgraue, bei 10° kochende Flüssigkeit enthält 30,8 p. c. Stickstoff; der bei der Destillation derselben zuerst übergehende blaue, bei — 2° flüchtige Theil 33 p. c. Reine salpetrige Säure müsste 57 p. c. enthalten. Dasselbe gilt von den ersten Produkten der mit Wasser versetzten Untersalpetersäure, und ein ähnliches Gemenge bildet sich, wenn trocknes Stickstoffoxyd und Untersalpetersäure zusammen kommen. Im letztern Falle wird die Untersalpetersäure nicht ganz zu salpetriger Säure reducirt; sie scheint stabiler zu werden, sobald sie sich mit einer bestimmten Menge salpetriger Säure gemischt hat. Bei der Einwirkung von 4 Vol. Stickstoffoxyd auf 1 Vol. Sauerstoff entsteht secundär eine ähnliche Flüssigkeit. — Die reine salpetrige Säure würde nur dargestellt werden können, wenn man jene Gemenge bei sehr niedrigen Temperaturen destillirte und die ersten Produkte allemal auf gleiche Weise rectificirte. — Was das Verhalten der Untersalpetersäure zu Wasser anlangt, so bestätigt der Verf. FRITZSCHE's Resultate (Centralbl. 1840 S. 763), die ihm erst nach Beendigung seiner Arbeit bekannt wurden. *(Comptes rendus XI. p.* 860 und *XII. p.* 606.)

Ueber das Cedernöl, von PH. WALTER.

Das rohe Oel des virginischen Cedernholzes ist eine röthlichweisse, krystallinische Masse, welche bei 100 — 150° zu kochen beginnt, aber in dieser Temperatur nur Wasser mit wenig Oel entwickelt. Das vom Wasser befreite Oel erstarrt bei 27°, im Moment des Erstarrens steigt das Thermometer auf 32°. Es kocht dann erst bei 275° C, doch ist der Kochpunkt nicht constant; das meiste geht bei 282° über. Man erhitzte im Oelbade bis 292° und dann über freiem Feuer bis 300°. Der Rückstand war dann zähe und stark gefärbt und enthielt viel Holzfragmente. Das aus einem krystallinischen und einem öligen Theile bestehende Destillat wurde in Leinwand ausgepresst und der feste Theil durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Krystallisiren gereinigt.

Das reine krystallisirte Cedernöl stellt geschmolzen eine rein weisse, sehr glänzende krystallinische Masse, von eigenthümlichem aromatischen Ge-

ruch, weniger starkem Geschmack dar, welche bei 74° C. schmilzt, bei 282° kocht, sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich ist und aus gesättigten alkoholischen Lösungen beim Erkalten in seidenglänzenden Nadeln anschiesst. Das spec. Gew. seines Dampfs ist $= 8{,}4$ (Rechn. $\frac{32{,}6}{4} = 8{,}1$), die Zusammensetzung entspricht der Formel C_{32} H_{48}, 2 aq.:

C	81,76	32 =	2448	82,3
H	11,32	52 =	325	10,9
O	6,92	2 =	200	6,8
	100,00		2973	100,0

Versetzt man schmelzendes krystallisirtes Cedernöl in einer Retorte vorsichtig mit kleinen Mengen wasserfreier Phosphorsäure, so findet eine bedeutende Erhitzung statt, die Phosphorsäure wird schwarz und man erhält eine dickflüssige Masse, auf welcher sich eine gelbe Flüssigkeit ausscheidet, die man durch Destillation trennt und noch 1 — 2 mal auf gleiche Weise mit Phosphorsäure behandelt, bis sich letztere nicht mehr färbt. Man hat dann ein schwach gelbliches, aromatisch riechendes, anfangs nicht, später scharf und pfefferartig schmeckendes, bei 248° kochendes Oel von einem spec. Gew. $= 0{,}984$ bei 14°,5. Das spec. Gew. des Dampfes wurde $= 7{,}9$ gefunden (Rechnung $\frac{30{,}1}{4} = 7{,}5$). Dieses Cedren besteht aus:

C	88,9	32 =	2448,64	89,0
H	11,4	48 =	300,00	11,0
	100,3		1748,64	100,0

Auffallend ist, dass der Kochpunkt des Cedrens niedriger ist, als der des wasserstoffreicheren Cetens.

Gegen Schwefelsäure verhält sich das Cedernölstearopten ganz dem Pfeffermünzstearopten ähnlich. Die Säure färbt sich stark, auf der Oberfläche scheidet sich eine gelbliche Flüssigkeit aus. Die saure Flüssigkeit giebt mit Basen keine Salze.

Auch Phosphorchlorid wirkt ähnlich, wie auf Pfeffermünzstearopten, man erhält ein schwer zu reinigendes aromatisches Produkt.

Der flüssige Theil des Cedernöls wurde mehrmals umdestillirt und stets nur die ersten Portionen aufgefangen; zuletzt erhielt man ein bei 264 — 268° C kochendes, aus 88,86 C und 11,3 H bestehendes Oel. Es hat also dieselbe Zusammensetzung wie Cedren. Sein Kochpunkt ist ein wenig höher, sein Geruch angenehm, das spec. Gew. $= 0{,}98$ bei 14°,5. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. I. p.* 498—504.)

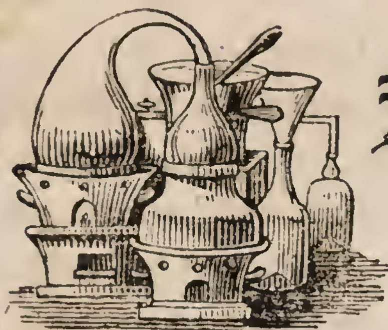
Kleinere Mittheilungen.

Cyanquecksilber-Chlorkalium. Diese Verbindung ist nach Longchamp weiss, sehr leicht, seidenartige Nadeln bildend; sie ist zusammengesetzt aus zwei Atomen Cyanquecksilber und einem Atom Chlorkalium. Die Hitze des Wasserbades entwickelt daraus 4 p. c. Feuchtigkeit. Longchamp ist indessen nicht der Meinung, dass dies chemisch gebundenes Wasser sei. *(Journ. für prakt. Chem. XXIII. p. 247.)*

Intelligenz-Blatt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



24. Juli 1841. №. 32.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber einige neue Benzoylverbindungen, von LAURENT.

Hydrure de sulfobenzoïle (Schwefelbenzoylwasserstoff). Die Darstellung dieser Verbindung gelingt fast stets, wenn man rohes Bittermandelöl in seinem 8 — 10fachen Volum Alkohol auflöst und die Lösung allmählig mit einem Vol. Schwefelwasserstoffammoniak (Schwefelammonium) versetzt. Es tritt eine Trübung ein und ein weisses Mehl setzt sich ab. Erhitzt man die alkoholische Bittermandelöllösung zum Sieden und setzt dann etwas Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium zu, so bildet sich sogleich ein weisser Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit heissem Alkohol die Verbindung rein darstellt. — Nimmt man bei letzterer Bereitungsart statt des Bittermandelöls Kirschkernöl, so bilden sich zuweilen im Filter lange Nadeln, die sich in heissem Alkohol auflösen; die Auflösung aber setzt beim Abdampfen ölige Tropfen mit wenig krystallinischen Schüppchen ab. Dieses Produkt konnte nicht näher untersucht werden.

Erhitzt man ein Gemenge von 8 — 10 Vol. Alkohol und 1 — 2 Vol. Schwefelammonium zum Kochen und setzt dann einige Tropfen Bittermandelöl zu, so entsteht ein dickes gelbliches Oel, welches kein Schwefelbenzoylhydrür enthält.

Durch Kali und Eisenchlorür gereinigtes Bittermandelöl giebt auf die zuerst angegebene Weise Schwefelbenzoylhydrür, eben so die bei der Rectification übergehende erste Hälfte des Oels; dagegen entstehen mit dem zuletzt in der Retorte bleibenden Sechstheil sehr verschiedene, bald harzige, bald

krystallisirbare Körper. Das zuerst übergehende Zehntheil gab gar kein Produkt mit Alkohol und Schwefelammonium. — Nimmt man weniger oder gar keinen Alkohol oder statt des Alkohols Aether, so entstehen ebenfalls andere Produkte (s. weiter unten).

Das Schwefelbenzoylwasserstoff ist ein weisses, mehliges, durchaus nicht krystallinisches Pulver; es riecht scheinbar nicht, ertheilt aber den Händen einen unangenehmen, an Knoblauch erinnernden; sehr hartnäckig anhaftenden Geruch. In Wasser und Alkohol ist es unlöslich; in Aether wird es schnell flüssig und durchsichtig, löst sich aber wenig auf; durch Alkoholzusatz wird es wieder fest und pulvrig, bei 90 — 95° wird es weich; beim Erkalten erstarrt es unkrystallinisch; in stärkerer Hitze wird es gelb und erstarrt nachher krystallinisch, ist aber dann bereits in andere Produkte zersetzt. Durch Destillation zersetzt es sich unter Bildung mehrerer krystallinischer Körper. Auf glühenden Kohlen entwickelt es einen äusserst unangenehmen Geruch. Kochende Salzsäure entwickelt langsam etwas Schwefelwasserstoff; Salpeters. wirkt bei gelinder Wärme kräftig ein, es bilden sich Bittermandelöl oder Benzoësäure und Schwefelsäure. Brom greift es lebhaft unter Entwicklung von Hydrobromsäure und Bildung eines öligen Körpers an. Schwefelsäure wirkt nur in der Hitze auflösend; die carminrothe Lösung wird durch Wasser unter Ausfällung einer flockigen Substanz entfärbt. Alkoholische Kalilösung wirkt langsam zersetzend; Wasser fällt aus der Flüssigkeit ein röthliches Oel, welches mit Salpetersäure Benzoësäure zu geben scheint; Säuren entwickeln Schwefelwasserstoff. Die Verbindung besteht aus:

C	68,66	68,75	14 =	1070	69,15
H	5,24	5,18	12 =	75	4,85
S	25,86	25,86	2 =	402	26,00
	99,76	99,79		1547	100,00

Hydrure de sulfazobenzoïle (Stickstoffschwefelbenzoyl-Wasserstoff). Diese Verbindung wird häufig als Nebenprodukt bei Darstellung der vorigen erhalten; sie setzt sich dann beim Abdampfen der alkoholischen Lösung in Schüppchen ab. Fast sicher erhält man sie auf folgende Weise:

Man löst Bittermandelöl in seinem 4 — 5fachen Volum Aether, giesst 1 Vol. Schwefelammonium zu und lässt Alles 14 Tage bis 4 Wochen stehen. Es bildet sich eine weisse krystallinische Kruste, die man aus Aether umkrystallisirt.

Mengt man direct 1 Vol. Bittermandelöl mit 2 Vol. Schwefelammonium und lässt 14 Tage bis 2 Monat stehen, so erhält man eine gelbe feste, harzige oder krystallinische Masse; durch kalten Aether entfernt man ein

Oel, zieht dann die Masse durch kochenden Aether aus und lässt krystallisiren. Auf letztere Art erhält man jedoch nicht immer die gewünschte Verbindung, zuweilen nur ein dickes Oel und Benzoylazotid, oder nur Benzoylazotid oder ein weisses, in Aether unlösliches Pulver, oder kleine in kochendem Aether lösliche rhomboëdrische Krystalle.

Destillirt man gereinigtes Bittermandelöl, so giebt das zuerst übergehende Drittheil erst nach 1 Monat eine feste Masse, aber keinen Stickstoffschwefelbenzoylwasserstoff. — Das zweite Drittheil giebt erst breite glänzende Nadeln, die wieder verschwinden, nach 1 Monat ist fast Alles in die gesuchte Verbindung verwandelt. — Das letzte Drittheil wurde nach 1 Monat noch nicht fest; man trennte das Oel und vermischte es direct mit Schwefelammonium; es verwandelte sich bald in die gesuchte Verbindung. Wäscht man die festen Produkte in den beiden letztern Fällen mit Aether, so nimmt dieser eine ölige Substanz auf, welche mit 1 Vol. Alkohol und 1 Vol. Schwefelammonium bald fest wird und ein Gemenge von Stickstoffschwefelbenzoylhydrür mit einer nadelförmig krystallisirten fremden Substanz giebt. — Das letzte $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{10}$ der Destillation giebt häufig dieselben Produkte, wie sie bei Behandlung von Benzoin oder Benzoyl (Benzil) mit Schwefelammonium entstehen.

Der Stickstoffschwefelbenzoylwasserstoff ist farblos, durchsichtig; man erhält ihn am schönsten durch sehr langsame Verdunstung der ätherischen Lösung; er bildet bald perlmutterglänzende blättrige Massen; bald schiefe Prismen mit rectangulärer Basis, und abgestumpften Kanten, nach drei Richtungen spaltbar; bald sechsseitige Prismen, deren Basis um 53° gegen die Seitenflächen geneigt ist. Die Finger nehmen von dieser Verbindung denselben Geruch an, wie von der vorigen; sie schmilzt bei 125°, beim Erkalten bleibt sie durchsichtig und wird erst zähe, ehe sie fest wird. In grösserer Hitze wird sie erst bläulich, dann röthlichgelb und entwickelt Ammoniak. Lässt man dann erkalten, so bilden sich Nadeln, aber die Substanz ist schon zersetzt. Bei der Destillation giebt sie ein Oel, die meisten krystallinischen Zersetzungsprodukte des vorigen Körpers, und Kohlerückstand. Kochender Aether löst $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{30}$; kochender Alkohol wirkt langsam zersetzend unter Schwefelwasserstoffentwicklung. Salpetersäure wirkt bei gelinder Wärme lebhaft ein und giebt Bittermandelöl, beim Kochen Benzoësäure. Schwefelsäure wirkt wie auf die vorige Verbindung. Brom wirkt unter Aufbrausen zersetzend; es bildet sich ein in Aether lösliches und aus diesem zum Theil krystallisirbares Oel und Bromammonium. Alkoholische Kalilauge entwickelt im Kochen Ammoniak, Wasser fällt dann ein an der Luft krystallisirendes Oel und Säuren entwickeln Schwefelwasserstoff. Der Körper besteht aus:

C	72,96	73,27	73,74	126 =	9630	73,60
H	5,29	5,29	5,36	108 =	675	5,16
N	3,20	3,20	3,20	4 =	354	2,74
S	18,00	18,00	18,00	12 =	2412	18,50
	99,45	99,76	100,30		13071	100,00

Er lässt sich also darstellen als Verbindung von 6 At. Schwefelbenzoylhydrür mit 2 At. Azobenzoylhydrür (Hydrobenzamid (6 C_{14} H_{12} S_2 + 2 C_{21} H_{18} N_2); oder, wenn man 59 als Aequivalent von N annimmt, als Benzoyl, worin 2 Aequivalente O durch Schwefel und Stickstoff ersetzt sind = C_{14} H_{10} S^4_3 N^2_3 + H_2.

Der Verf. mischte die letzten Portionen von einer Bittermandelölrectification mit 4 — 5 Vol. Alkohol und 1 Vol. Schwefelammonium; es schlug sich sogleich ein Oel nieder, welches krystallisirte und sich als Hydrobenzamid, gemengt mit etwas Schwefelbenzoylhydrür, darstellte.

Sulfhydrate d'azobenzoïle (Schwefelwasserstoff-Azobenzoyl). Man mengte 1 Vol. Bittermandelöl, 1 Vol. Schwefelammonium und 1 Vol. Ammoniak, liess das Gemenge in einer verschlossenen Flasche 6 Monate lang stehen, kochte dann die fast ganz fest gewordene Masse mit etwas Aether aus. Der Aether liess ein weisses Pulver zurück.

Dieses Pulver ist geruchlos, fast unlöslich in Alkohol, wenig löslich in kochendem Aether; es bildet Rhomben oder schiefwinklige Prismen, deren spitze Winkel häufig abgestumpft sind. In derselben Form krystallisirt die Substanz aus der ätherischen Lösung. Nach dem Schmelzen bleibt die Masse durchsichtig, wird aber nicht krystallinisch. Durch trockne Destillation wird Ammoniak entwickelt und eine weiche in Aether lösliche Substanz. Kohle bleibt nicht zurück. Schwefelsäure färbt die Substanz gelb und löst sie in der Hitze mit dunkelrosenrother Farbe auf. Salzsäure ist ohne Wirkung. Conc. Salpetersäure wirkt in der Hitze auflösend unter Entwicklung rother Dämpfe; bei schwacher Säure ist die Einwirkung langsamer, ein Oel erscheint auf der Oberfläche, welches beim Erkalten krystallisirt und in Ammoniak unlöslich ist. Vom Benzoylazotid unterscheidet sich der vorliegende Körper vorzüglich durch deutlichere Krystallisation, Färbung durch Schwefelsäure und die Produkte der trocknen Destillation, die beim Benzoylazotid grösstentheils aus weissen, in Aether fast unlöslichen Nadeln bestehen. Die Substanz besteht aus:

C	72,2	14	73,1
H	5,2	12	5,1
S	12,0	1	13,8
N	8,7	$\frac{4}{3}$	8,0
	98,1		100,0

= C_{14} H_{10} N_2 + H_2 S nach Laurent's Ansicht über den Stickstoff.

Azobenzoïdine (Azobenzoidin). Wenn man rohes Bittermandelöl destillirt, die beiden zuerst übergehenden Drittheile mit ihrem gleichen Volum Ammoniak mischt und 14 Tage lang stehen lässt, so wird die Masse fest und durch Behandlung mit Alkohol erhält man eine in Alkohol lösliche, in Nadeln krystallisirende Substanz, Azobenzoyl und ein Oel. — Uebergiesst man eine dünne Schicht desselben Oels mit einer gleich dicken Schicht Ammoniak und lässt so stehen, so ist ebenfalls binnen 8 Tagen Alles erstarrt. Kalter Aether zieht ein Oel, eine nadelförmige Substanz und Azobenzoyl aus; ein weisses Pulver bleibt ungelöst; kochender Aether nimmt den grössten Theil der neuen Verbindung auf und hinterlässt sie beim Verdunsten in kleinen glänzenden, sechsseitigen, zweiflächig zugespitzten Säulen, die man durch Umkrystallisiren aus Aether reinigt. Der Rückstand ist Benzoylazotid mit etwas Azobenzoidin gemengt.

Das Azobenzoidin ist farb- und geruchlos, durchsichtig, in Alkohol gar nicht, in Aether schwer löslich, von der genannten Krystallform. In der Hitze schmilzt es, erstarrt aber unkrystallinisch. Durch kochende Salzsäure wird es zersetzt, durch heisse Schwefelsäure mit gelber Farbe gelöst; durch kochende Salpetersäure zersetzt unter Bildung von kleinen, in Wasser kaum, aber in Ammoniak gut löslichen, von der Benzoësäure verschiedenen Nadeln. Vom Azobenzoyl unterscheidet es sich durch die Krystallform und das Verhalten zu Salpetersäure. Es besteht aus:

C	83,4	83,5	14	=	1070	83,4
H	5,6	5,5	11	=	68	5,3
N	11,5	11,5	$\frac{5}{3}$	=	145	11,3
	100,5	100,5			1283	100,0

$= C_{14}\ H_{10}\ N_2,\ N + C_{14}\ H_{10}\ N_2,\ H_2$ nach LAURENT.

Es ist mit dem Azobenzoid isomerisch, welches aber im Aether unlöslich ist und beim Erstarren nach dem Schmelzen krystallisirt.

Azobenzoïlide (Azobenzoylid). Wenn man gereinigtes Bittermandelöl destillirt und das zuerst übergehende Achttheil mit seinem gleichen Volum Ammoniak einige Tage stehen lässt, so erstarrt die Masse nach drei Wochen. Aether nimmt dann ein Oel auf und lässt ein weisses Pulver zurück, welches aus lauter sechsseitigen oder rhomboidalen, opaken, geruchlosen, in Alkohol unlöslichen, in Aether sehr schwer löslichen Blättchen besteht. Nach dem Schmelzen erstarrt diese Substanz zu einer durchsichtigen Masse, welche eine krystallinische Structur zeigt, doch werden bei längerem Schmelzen die Krystalle undeutlich oder die Masse bleibt weich. Durch trockne Destillation erhält man eine gelbe, weiche Masse, welche mikroskopische Nadeln einschliesst. — Durch Salpetersäure wird die Substanz weich und in der Hitze in ein in Aether sehr leicht lösliches Oel verändert.

Concentrirte Schwefelsäure bewirkt eine Auflösung, welche durch Wasser kaum getrübt, durch Ammoniak weiss gefällt wird. — Das Azobenzoylid besteht aus:

C	83,0	14	83,4
H	5,6	11	5,3
N	12,0	$\frac{5}{3}$	11,3
	100,6		100,0

Es ist also dem Azobenzoidin und Azobenzoid isomerisch, unterscheidet sich aber von beiden hinreichend.

Hydrure de benzoïline (Benzoylinwasserstoff). Wenn man den nachher zu beschreibenden Azobenzoylinwasserstoff mit Salzsäure behandelt, so bildet sich ein sehr dickes Oel, welches man mit Wasser auskocht und trocknet, bis es fest wird. Die neue Verbindung ist farb- und geruchlos, durchsichtig, zerreiblich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, ohne Zersetzung destillirbar. Mit Brom verbindet sie sich. Von kochender Salpetersäure wird sie schwierig angegriffen und ölig gemacht. Löst man sie in 8 — 10 Vol. siedendem Alkohol und setzt einige Tropfen Ammoniak zu, so setzen sich beim Erkalten schöne Nadeln der folgenden Verbindung ab. Dies geschieht auch ohne Concurrenz von Alkohol; eben so, wenn man die alkoholische Lösung mit Schwefelammonium versetzt. Der Benzoylinwasserstoff hat dieselbe Zusammensetzung, wie der Benzoylwasserstoff.

C	74,03	14 =	1070	74,35
H	5,73	12 =	75	5,58
O	20,24	2 =	200	20,07
	100,00		1345	100,00

Hydrure d'azobenzoïline (Azobenzoylinwasserstoff). Beim Azobenzoidin ist erwähnt worden, dass rohes Bittermandelöl mit Ammoniak Nadeln, ein Oel und Azobenzoyl gab. Man brachte das Gemenge in eine Flasche, kochte es mit Alkohol und setzte Salzsäure zu. Allmählig verschwand Alles bis auf eine weisse, leichte, in mikroskopischen Nadeln krystallisirende Substanz, welche durch Filtration getrennt wurde. Beim Verdampfen des Alkohols schied sich eine ölige Substanz ab; goss man Ammoniak auf dieselbe, so wurde sie in wenig Minuten fast ganz fest. Man wusch das Erstarrte rasch mit ätherhaltigem Alkohol aus; es blieb eine weisse Substanz zurück, die man 2 — 3 Mal in Alkohol umkrystallisirte.

Diese Substanz ist farb- und geruchlos, in kochendem Alkohol ziemlich löslich; beim Erkalten krystallisirt sie in dünnen, mehrere Linien langen, geraden, sechsseitigen, abgeplatteten, zweiflächig zugeschärften Prismen. Nach dem Schmelzen erstarrt der Azobenzoylwasserstoff in Rosetten. Er ist ohne Zersetzung destillirbar; durch Behandlung mit Salzsäure giebt er den vorhin

beschriebenen Benzoylinwasserstoff. Von Brom wird er unter Wärmeentwicklung angegriffen; erwärmt man, bis die Bromdämpfe verschwinden, so hat man eine feste, durchsichtige, ganz wie Benzoylinwasserstoff in Alkohol lösliche und mit Ammoniak den Azobenzoylwasserstoff reproducirende Substanz, der jedoch auch ein neues Produkt beigemengt zu sein scheint; denn wenn man nach Behandlung mit Ammoniak in Alkohol auflöst und krystallisiren lässt, so erscheinen vor dem Azobenzoylwasserstoff kleine krystallinische Wärzchen. — In Schwefelsäure löst sich der Azobenzoylwasserstoff mit Hülfe der Wärme ohne Färbung. Er ist dem Hydrobenzamid, Benzhydramid und Benzoinamid isomerisch, unterscheidet sich aber davon hinlänglich. (Man vergl. Centralbl. 1838 S. 293 — 296.)

C	84,8	84,51	14	=	1070	84,80
H	6,1	6,17	12	=	75	5,95
N	9,7	9,70	$\frac{4}{3}$	=	117	9,25
	100,6	100,38			1262	100,00

Benzoyl, Benzoïn u. s. w. Benzoin und Schwefelammonium geben zusammen eine neue schwefelhaltige Verbindung, die aber noch nicht rein erhalten wurde. Benzil (Benzoyl) und Ammoniak geben verschiedene Resultate; Schwefelammonium scheint ohne Wirkung auf das Benzil zu sein.

Der Verf. stellte das Benzil bekanntlich zuerst durch Behandlung von Benzoin mit Chlor dar. Seitdem hat er es in dem durch Kali und Eisenchlorür gereinigten Bittermandelöl fertig gefunden. Man destillirt den Benzoylwasserstoff über und lässt den Rückstand erkalten. Die erstarrte Masse wird mit Aether behandelt, welcher ein Gemenge von Benzoin und Benzil auflöst.

Behandelt man Bittermandelöl mit rothem Chlorschwefel, so erhitzt es sich stark und setzt dann beim Erkalten schöne Krystalle von benzoësaurem Benzoylwasserstoff ab. Bringt man das von den Krystallen getrennte Oel mit Alkohol und Schwefelammonium in Berührung, so erstarrt das Gemenge nach 2 Tagen in feinen Nadeln, die noch nicht näher untersucht wurden. — Benzoësaurer Benzoylwasserstoff verändert sich mit Ammoniak und Alkohol nicht.

Der Verf. ordnet die von ihm untersuchten Verbindungen der Benzoylreihe auf folgende Art unter vier Typen:

I. Benzoyl (nicht isolirt)	$C_{14}\ H_{10}\ O_2$	
Azobenzoyl	$C_{14}\ H_{10}\ N_2$	
Benzoësäure	$C_{14}\ H_{10}\ O_2 + O$	
Benzoylazotid	$C_{14}\ H_{10}\ N_2 + N$	
Benzoylwasserstoff	$C_{14}\ H_{10}\ O_2 + H_2$	
Azobenzoylwasserstoff	$C_{14}\ H_{10}\ N_2 + H_2$	(Hydrobenzamid)

	Schwefelbenzoylwasserstoff	$C_{14}\ H_{10}\ S_2 + H_2$
	Stickstoffschwefelbenzoylwasserstoff	$C_{14}\ H_{10}\ S_{\frac{4}{3}}\ N_{\frac{2}{3}} + H_2$
II.	Benzoylin (unbekannt)	
	Benzoylinwasserstoff	$C_{14}\ H_{10}\ O_2 + H_2$
	Azobenzoylinwasserstoff	$C_{14}\ H_{10}\ N_2 + H_2$
III.	Unbekanntes Hydrür	
	(rohes Bittermandelöl)	$C_{14}\ H_{10}\ O_2 + H_2$
	Benzhydramid	$C_{14}\ H_{10}\ N_2 + H_2$
IV.	Benzil	$C_{14}\ H_{10}\ O_2$
	Benzilwasserstoff (Benzoin)	$C_{14}\ H_{10}\ O_2 + H_2$
	Azobenzilwasserstoff (Benzoinamid)	$C_{14}\ H_{10}\ N_2 + H_2$
	Azobenzil	$C_{14}\ H_{10}\ N_2$
	Azobenzoid, Azobenzoidin, Azobenzoylid	$C_{14}\ H_{10}\ N_2 + H N_{\frac{1}{2}}$ oder $C_{14}H_{10}N_2,N + C_{14}H_{10}N_2,H_2$

(*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. I. p.* 291—310.)

Ueber Leimzucker und Leimzuckersalpetersäure, von Boussingault.

Leimzucker. Bereitung und Eigenschaften sind durch Braconnot hinreichend bekannt. Die seitdem bekannt gewordene Darstellungsweise durch Einwirkung von Alkalien auf Leim hat den Vortheil, dass sich dabei kein Leucin bildet und die Reinigung des Leimzuckers weit einfacher wird; doch ist es dabei vielleicht schwerer, einen ohne allen Rückstand verbrennenden Leimzucker darzustellen. Kalk verwandelt den Leim nicht in Leimzucker. Die Analysen des bei 120° getrockneten Leimzuckers gaben folgende Resultate:

C	33,97	33,80	33,60	16 =	1200,0	34,00
H	6,54	6,34	6,45	36 =	224,6	6,36
N	20,00	19,80		8 =	708,2	20,05
O				14 =	1400,0	39,59
					3532,8	100,00

Silberoxyd löst sich leicht in einer heissen Leimzuckerlösung auf, doch ist es schwer, eine constante Verbindung zu erhalten. Filtrirt man die Lösung, während sie noch heiss ist, so setzen sich beim Erkalten durchsichtige Krystallkörner ab (1). Aus der Mutterlauge erhält man im Vacuo noch eine krystallinische Masse (2). Diese beiden Krystallisationen zeigen verschiedene Zusammensetzung. Wenn man dagegen das Silberoxyd mehrere Stunden lang bei 80 — 100° in der Leimzuckerlösung digerirt, einige Minu-

ten kocht, filtrirt und erkalten lässt, erhält man Krystalle, die, mit kaltem Wasser abgewaschen und bei 110° getrocknet, immer dieselbe Zusammensetzung zeigen (3).

	1.	2.	3.					
C	14,24	17,15	13,63	13,61	16	=	1200,0	13,33
H	2,31	2,74	2,17	2,26	30	=	187,0	2,08
N	8,41	10,13	8,07		8	=	708,2	7,87
O	12,76	15,68			11	=	1100,0	12,22
AgO	62,28	54,30	63,80	63,70	4	=	5806,8	64,50
							9001,8	100,00

Für die in diesen Verbindungen enthaltene organische Substanz ergiebt sich daraus folgende Zusammensetzung:

	1.	2.	3.					
C	37,77	37,53	37,61	37,55	16	=	1200,0	37,55
H	6,14	5,99	6,00	6,24	30	=	187,0	5,86
N	22,31	22,17	22,26		8	=	708,2	22,16
O	33,78	34,31	34,13		11	=	1100,0	34,43
	100,00	100,00	100,00				3195,4	100,00

Kocht man eine Leimzuckerlösung mit Kupferoxyd, so färbt sie sich azurblau; die kochend filtrirte und eingeengte Lösung erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Diese sehr lösliche, durch Kohlensäure nicht zersetzbare Verbindung giebt bei 120° Wasser ab, verändert sich aber dann bis 140° nicht mehr. Sie besteht aus:

C	23,63	23,51	16	=	1200,0	23,2
H	3,73	3,76	30	=	187,0	3,6
N			8	=	708,2	13,7
O			11	=	1100,0	21,2
CuO	37,60		4	=	1982,8	38,3
					5178,0	100,0

Durch Kochen von Leimzuckerlösung mit Bleioxyd erhält man eine in farblosen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche aber durch Kohlensäure zersetzt wird, daher im Vacuo abgedampft werden muss. Bei 120° verliert sie alles Wasser und bleibt dann bis 150° unverändert. Sie besteht aus:

C	13,18	13,09	13,72	13,18	16	=	1200,0	13,68
H	2,05	2,10	2,16	2,08	30	=	187,2	2,13
N	7,72	7,83			8	=	708,2	8,07
O					11	=	1100,0	12,54
PbO	64,86	64,57	65,19	65,00	4	=	5578,0	63,58
							8773,4	100,00

Nimmt man in diesen Verbindungen nur 1 At. Metalloxyd an, so ist das Atomgewicht des Leimzuckers nach der Silberverbindung 825,8, nach der Kupferverbindung 822,7, nach der Bleiverbindung 754,2, nach der Rechnung 798,85. Jedenfalls verliert der bei 120° getrocknete Leimzucker bei Verbindung mit 4 Aeq. fixer Basis noch 3 Aeq. Wasser.

Die Leimzuckersalpetersäure wurde dargestellt durch Auflösung von Leimzucker in verdünnter Salpetersäure. Es entwickelt sich dabei kein Gas. Man erwärmt gelinde, dampft ab und erhält beim Erkalten eine krystallinische Masse, die man durch Umkrystallisiren reinigt. Die Säure ist sehr leicht löslich in Wasser, schmeckt sauer und zugleich süss. Die bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuo getrocknete Säure besteht aus:

C	17,27	17,37	16	= 1200,0	17,35
H	4,56	4,50	48	= 299,6	4,32
N	20,14	20,32	16	= 1416,4	20,48
O			40	= 4000,0	57,85
				6916,0	100,00

Bei 110° in einem anhaltenden trocknen Luftstrome giebt die Säure noch $4\frac{1}{2}$ p. c. = 3 At. Wasser ab, bräunt sich aber dabei etwas.

Leimzuckersalpetersaures Silberoxyd krystallisirt in schönen Nadeln, detonirt nicht, verändert sich im Lichte sehr schnell. Besteht aus:

C	10,09	10,08	16	= 1200,0	10,05
H	1,84	1,89	34	= 212,2	1,78
N	23,01	22,90	16	= 1416,4	11,87
O			33	= 3300,0	27,65
AgO	48,7	48,6	4	= 5806,4	48,65
				11935,0	100,00

Leimzuckersalpetersaures Kali krystallisirt leicht, zischt wie Salpeter, eine Eigenschaft, die allen leimzuckersalpetersauren Salzen gemein ist. Es besteht aus:

C	14 21	14,26	16	= 1200,0	14,14
H	2,59	2,42	34	= 212,2	2,50
N			16	= 1416,4	16,69
O			33	= 3300,0	38,87
KaO	27,83	27,16	4	= 2359,6	27,80
				8488,2	100,00

Leimzuckersalpetersaures Kupferoxyd krystallisirt in azurblauen Nadeln, bei 160° detonirt es und verändert sich überhaupt so leicht durch Hitze, dass man es nur bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuo trocknen kann. Es besteht dann aus:

C	11,04		16 =	1200,0	11,03
H	2,89		48 =	299,6	2,75
N	12,68		16 =	1416,4	13,01
O			40 =	4000,0	36,77
Cu O	36,54	36,27	8 =	3965,6	36,44
				10881,6	100,00

Es ist also hiernach:

Freier Leimzucker $C_{16}\ H_{30}\ N_8\ O_{11} + 3$ aq
Leimzucker der Salze $C_{16}\ H_{30}\ N_8\ O_{11} + 4\ R\ O$
Krystall. Leimzuckersalpeters. $C_{16}\ H_{30}\ N_8\ O_{11} + 4\ N_2\ O_5 + 9$ aq
Bei 100° getrocknete — $C_{16}\ H_{30}\ N_8\ O_{11} + 4\ N_2\ O_5 + 3$ aq
Leimzuckersalpeters. der Salze $C_{16}\ H_{30}\ N_8\ O_{11} + 4\ N_2\ O_5 + 2$ aq
$(+ 4\ (8)\ R\ O)$.

Die Leimzuckersalpetersäure entsteht offenbar durch directe Verbindung von Leimzucker mit Salpetersäurehydrat. Die leimzuckersalpetersauren Salze aber lassen sich entweder betrachten als Verbindungen eines Leimsaccharats mit Salpetersäure, oder eines salpetersauren Salzes mit Leimzucker; Wasser enthalten sie stets ausserdem. Diese letztere Ansicht bestätigt sich auf synthetischem Wege, denn wenn man die Verbindungen des Silberoxyds, Kupferoxyds und Bleioxyds mit Leimzucker und Salpetersäure behandelt, so erhält man die entsprechenden Nitrosaccharate, und umgekehrt, wenn man in einer Auflösung von salpetersaurem Silber Leimzucker auflöst und dann im Vacuo abdampft, so krystallisirt leimzuckersalpetersaures Silberoxyd. *(Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. I. p.* 257 — 270.)

Ueber flüssige und feste Kohlensäure, von Mitchell.

Der Verf. setzte sich durch Construction eines eigenen Apparats, um trocknes kohlensaures Gas einem sehr hohen Druck zu unterwerfen, in den Stand, die Versuche von Thilorier zu wiederholen, und theilt einige neue Thatsachen über die Eigenschaften dieses Gases im flüssigen und festen Zustande mit. Die Beschreibung des Apparats kann ohne Zeichnung nicht verstanden werden, das Princip ist aber dasselbe, wie das der in Europa construirten Apparate. Das Gas entwickelt sich aus einem Gemenge von Schwefelsäure und doppelt kohlensaurem Natron, und die Anhäufung des Gases selbst ist die Ursache des starken Drucks, den es erleidet. Wenn es in einem Theil des Apparats flüssig geworden ist, so erzeugt der Verf., indem er eine kleine Portion durch einen Hahn in eine andere Röhre ausströmen lässt, durch die plötzliche Expansion des Gases eine so beträchtliche Kälte,

dass der Rest der Flüssigkeit erstarrt; von einer Unze erhält man ungefähr eine Drachme feste Kohlensäure.

Die feste Kohlensäure hat, im frisch bereiteten Zustande, das Ansehen von kohlensaurer Magnesia; drückt man sie stark zwischen den Fingern, so wächst ihre Dichtigkeit um das Doppelte. Sie ist vollkommen weiss, von weicher und schwammiger Consistenz, ziemlich ähnlich dem schwach befeuchteten und geballten Schnee. Sie verdampft rasch und wird immer kälter, so dass stufenweise die Verdampfung auch langsamer wird und sie einige Zeit im festen Zustande erhalten werden kann. Eine 346 Gran schwere Masse verlor zuerst 3 — 4 Gran in der Minute und verschwand erst nach 3½ Stunden vollständig, bei einer äusseren Lufttemperatur von 76 — 79° F. (19°,5 — 20°,8 R.). Die feste Säure ist leichter aufzubewahren, wenn sie zusammengedrückt und in Baumwolle oder Wolle eingehüllt ist. Es ist schwierig, mit Genauigkeit die Temperatur im Moment ihrer Bildung auszumitteln, weil sie durch die Verdampfung augenblicklich niedriger wird. Der Verf. weicht hierin von Thilorier's Angaben ab, welcher vermuthete, dass die intensivste Kälte im Moment des Festwerdens des Gases eintrete. Mitchell beobachtete dagegen eine constante Temperatur-Erniedrigung durch Verdampfung, was durch einen Luftstrom noch vermehrt werden kann. Im Moment der Bildung der festen Kohlensäure fiel das Thermometer auf — 85° F. (— 52°,5 R.); ist die feste Säure in Baumwolle oder Wolle eingehüllt, so wird die Kälteerzeugung verzögert, wird sie an der Luft bewegt, so fällt das Thermometer sehr rasch und unter der Glocke einer Luftpumpe erreicht die Wirkung ihr Maximum. Die grösste durch feste Kohlensäure erzeugte Kohlensäure war an der Luft — 109° F. (— 62°,6 R.), und unter der Glocke einer Luftpumpe — 136° F. (— 74°,6 R.) bei einer äusseren Lufttemperatur von + 86° F. (24° R.).

Zusatz von etwas Aether, so dass das feste Gas das Ansehen von feuchtem Schnee erhält, vermehrt die Kälte, denn das Thermometer fällt in der Leere auf — 146° F. (— 79°,1 R.), einen Kältegrad, welchen der Verf. auch bei Veränderung des Versuchs nicht überschreiten konnte. Er verschaffte sich das ätherhaltige Gemenge, indem er vorher etwas Aether in das Gefäss brachte, worin die Kohlensäure sich verdichtete. Man erhielt so weniger feste Säure, aber sie erkältete mehr. Alkohol kann den Aether ersetzen, die erkältende Wirkung ist aber schwächer. An der Luft zeigte das alkoholhaltige Gemenge stationär — 106° F. (— 61°,3 R.); beim Daraufblasen fiel das Thermometer auf — 110° F. (— 63°,1 R.), und stieg dann langsam auf — 134° F. (— 73°,7 R.). Es war nicht möglich, feste Kohlensäure mit Wasser zu mengen.

Die Versuche, welche diese beträchtlichen Kältegrade anzustellen erlau-

ben, sind sehr merkwürdig. Quecksilber, welches man in eine Höhlung des festen Gases bringt und damit bedeckt, gefriert in einigen Secunden. Die Erstarrung des Quecksilbers ging augenblicklich vor sich, wenn man es mit einer aus fester Kohlensäure und Aether bestehenden Mischung in Berührung brachte. Das erstarrte Metall war wie Blei, weich, leicht zu schneiden, ziehbar und hämmerbar, nicht klingend. In dem Moment, wo es flüssig wird, wird es brüchig, was die verschiedenen Angaben hierüber aufklärt. Gefrornes Quecksilber sinkt in flüssigem schnell unter.

Bei ungefähr — 110° F. (— 63°,1 R.) erstarrt die flüssige schweflige Säure; die gefrorne Säure ist specifisch schwerer als die flüssige; bei 130° F. (— 72° R.) wird Alkohol von 0,798 spec. Gewicht ölartig und klebrig, in stärkerer Kälte wird er noch dickflüssiger und sieht bei — 146° F. (— 79°,1 R.) dem geschmolzenen Wachs ähnlich. — Alkohol von 0,820 spec. Gewicht gefriert leicht; Aether erleidet bei — 146° F. noch keine Veränderung.

Drückt man ein Stück feste Kohlensäure auf die Haut eines lebenden Thieres, so hört die Circulation der Flüssigkeiten auf und es bildet sich ein bläulich weisser Fleck; lässt man sie 15 Secunden darauf, so erzeugt sich eine Blase und nach 2 Minuten bemerkt man eine weisse Vertiefung mit aufgeworfenem Rande; der berührte Theil ist leblos und eine Narbe ist die Folge. Der Verf. brachte so Blasen- und Schorfbildung fast eben so schnell, aber weniger schmerzhaft für die Kranken, als mit Feuer hervor.

Das spec. Gew. ist nach der Temperatur verschieden; in Folgendem sind die Resultate mit denen von Thilorier zusammengestellt.

Mitchell.			Thilorier.		
Temperatur.		Spec. Gew.	Temperatur.		Spec. Gew.
F.	R.		F.	R.	
32°	0°	0,93	32°	0°	0,83
43°,5	5°,1	0,8825	„	„	„
51°	8°,4	0,853	„	„	„
74°	18°,6	0,7385	„	„	„
80°	24°	„	86°	24°	0,60

Die Ausdehnung der flüssigen Kohlensäure ist in den zwei Reihen von Beobachtungen fast gleich; in Mitchell's Versuchen ist die Volumvermehrung, bei gleicher Temperaturzunahme, dreimal grösser, bei den Versuchen von Thilorier viermal grösser als die des Gases. — Der Druck, den das Gas auf den flüssig gewordenen Antheil ausübt, ist nach Mitchell folgender:

Temperatur.		Druck.
32° F.	0° R.	— 36 Atmosphären
45° „	5°,7 „	— 45 „
66° „	15°,1 „	— 60 „
86° „	24° „	— 72 „

Diese Resultate sind mit den THILORIER'schen fast identisch; letzterer fand den Druck bei 0° R. = 36 und bei 24° R. = 73 Atmosphären.

Verdichtet man die Kohlensäure in einer starken Glasröhre, die an einem Ende geschlossen und an dem anderen mit einem kupfernen, durch einen Hahn verschliessbaren Fortsatz versehen ist, und hält die Röhre mit Schnee und Eis gut erkältet, so kann man die Verdichtung leicht beobachten. Das flüssige Gas ist völlig farblos und durchsichtig; die Glaskügelchen, welche man, nach FARADAY's Verfahren, hineinbringt, um das spec. Gew. auszumitteln, steigen oder sinken in der Flüssigkeit, je nach dem Temperaturwechsel. Beim Oeffnen der Röhre geräth die Flüssigkeit in heftige Bewegung, das Gas entweicht rasch, die Flüssigkeit wird immer kälter und erstarrt endlich zu einer Masse, welche dichter als die schon erwähnte schneeartige Materie, aber fast weiss und sehr porös ist. Taucht man dagegen die geschlossene Röhre in das Gemenge von fester Kohlensäure und Aether, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer nicht porösen Masse, die so lange zu Boden sinkt, bis alles gefroren ist.

Es besteht also in soweit eine Analogie zwischen Kohlensäure und Wasser, als diese Körper sich in den verschiedenen Formen von Flüssigkeit, Dampf, Schnee und Eis darbieten können.

Will man das Verhalten verschiedener Substanzen gegen flüssige Kohlensäure beobachten, so reicht es hin, sie vorher in die Röhre zu bringen, worin man das Gas verdichten will. Wasser bleibt als specifisch schwerer unter dem flüssigen Gase, ohne sich, selbst an den Berührungspunkten, damit zu mengen; öffnet man die Röhre, so entweicht kein Wasser, es verwandelt sich aber in eine dicke Eisschicht. Mit Alkohol und Aether bilden sich Streifen in der Flüssigkeit, und sie wird bald milchig, indem die Materien sich mengen. Wenn der Druck aufhört, so tritt heftiges Aufbrausen ein, der Alkohol oder Aether bleibt ungefärbt in der Röhre, ohne dass sich ein fester Körper bildet. Enthält der Alkohol Schellack aufgelöst, so wird letzterer durch die Säure in leichten weissen Flocken gefällt, welche sich augenblicklich wieder lösen, wenn die Kohlensäure entwichen ist. In der Röhre bleibt die durch den Lack gefärbte alkoholische Flüssigkeit.

Die flüssige Kohlensäure scheint, nach Versuchen, die indessen der Wiederholung bedürfen, auf die Metalle keine Einwirkung auszuüben.

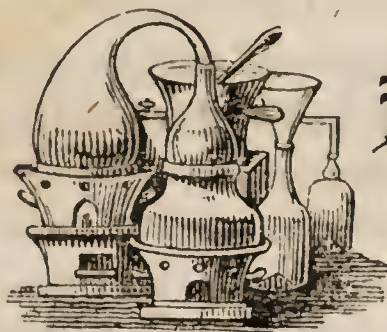
Wenn durch die Expansion eines Theils des flüssigen Gases der Rest

der Flüssigkeit in der Röhre erstarrt ist, so kann man diese vor dem Löthrohre zuschmelzen. Eine solche Röhre lässt sich aufbewahren; sie enthält bei etwas höheren Temperaturen sehr stark comprimirtes Gas, und bei abnehmender Temperatur flüssige Kohlensäure. Der Verf. besitzt eine Röhre, die bei 56° F. (10°,6 R.) im Innern Spuren von Feuchtigkeit zeigt, und die eine Flüssigkeitssäule liefert, welche zunimmt in dem Maasse, als die Kälte wächst.

Der Verf. glaubt nicht, dass die mechanische Kraft der Kohlensäure, so beträchtlich sie auch erscheinen mag, als bewegendes Mittel anwendbar sei; nichts destoweniger hat das FRANKLIN'sche Institut eine Commission mit Versuchen beauftragt, welche die Ansichten hierüber aufklären und Speculanten verhindern sollen, durch eine solche Unternehmung ihre Zeit und ihre Capitalien unnützer Weise zu verlieren. *(Aus der Bibl. univers. in den Ann. der Chem. und Pharm. XXXVII. p. 354 — 359.)*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



31. Juli 1841. №. 33.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber die Zersetzung organ. Säuren durch Hyperoxyde, von Persoz.

Döbereiner war der erste, der die merkwürdige Umwandlung der Weinsteinsäure in Ameisensäure bei der Einwirkung der Schwefelsäure und des Manganhyperoxyds bekannt machte. Man hat diese Einwirkung durch die Annahme erklären wollen, dass die Schwefelsäure die Zersetzung des Hyperoxyds zu Manganoxydul bewirke, um mit demselben ein Salz zu bilden, so dass 1 Aeq. Sauerstoff, frei geworden, sich zu den Elementen der Weinsteinsäure begebe.

Den Verf. haben rein physikalische Betrachtungen diese Ansicht verwerfen lassen und zu dem Schlusse gebracht, dass die Weinsteinsäure an sich selbst mittels eines Hyperoxyds ohne Zutritt der Schwefelsäure müsse verändert werden können.

In der Absicht, diese Meinung zu rechtfertigen, setzte er 1 Th. Weinsteinsäure mit 5 Th. Bleihyperoxyd und 10 Th. Wasser in innigste Berührung. Schon bei gewöhnlicher Temperatur fand die Einwirkung statt und that sich durch reichliche Entwicklung von Kohlensäure kund; das aufgefangene Gas verlöschte eine Wachskerze, trübte das Kalkwasser und wurde von Alkalien vollkommen absorbirt. Nachdem die Flüssigkeit einige Minuten dem Aufwallen überlassen worden war, wurde sie zur Abscheidung des unlöslichen Theiles filtrirt, abgedampft und so concentrirt, dass sie bei der Abkühlung Krystalle absetzte, die bald durchscheinend und prismatisch, bald

undurchsichtig und rhomboëdrisch waren, aber in beiden Fällen nur Ameisensäure und Bleioxyd enthielten.

Was den unlöslichen Theil betrifft, so war er verschiedener Natur, je nachdem der Versuch mehr oder weniger lange dauerte und je nachdem man eine mehr oder weniger grosse Quantität Hyperoxyd angewandt hatte. Er bestand bald aus Bleihyperoxyd und einer gewissen Quantität weinsteinsauren Bleioxyds, bald aus Bleihyperoxyd und einer gleichen Menge kohlensauren und weinsteinsauren Bleioxyds, bald aus Hyperoxyd und einer gewissen Menge kohlensauren Bleisalzes, bald endlich aus kohlensaurem und weinsteinsaurem Salze, wenn das Hyperoxyd in unzureichender Menge angewandt worden war. In folgender Weise prüfte man die Natur dieses Rückstandes:

Nachdem man ihn vollständig ausgewaschen hatte, um ihn vom ameisensauren Salze zu befreien, womit er noch getränkt war, behandelte man ihn in der Wärme zu verschiedenen Malen mit Salpetersäure, die durch Wasser verdünnt war. Wenn der Rückstand in dieser Salpetersäure unlöslich war, so bestand er nur aus vollkommen reinem Bleihyperoxyd. 1 Gr. dieses Rückstandes, geglüht und zu schwefelsaurem Salze umgewandelt, lieferte 1,26 Gr. schwefelsaures Bleioxyd. Die Flüssigkeit, sorgfältig mit Ammoniak neutralisirt, lieferte einen Niederschlag, der, wohl gewaschen und mit Schwefelwasserstoff behandelt, eine Quantität Weinsteinsäure enthielt, die dem gebildeten weinsteinsauren Blei vollständig entsprechend war. Die so gewonnene Säure besass alle Eigenschaften der Weinsteinsäure und hatte keine Modification erlitten.

In dem Falle, wo das weinsteinsaure Bleioxyd ganz allein den Niederschlag bildete, enthielt die neutralisirte Flüssigkeit nur salpetersaures Ammoniak und salpetersaures Bleioxyd, während bei der Einwirkung der Weinsteinsäure auf Bleihyperoxyd eine Bildung von kohlensaurem Bleioxyd stattgehabt hatte. Dieser letzte Versuch, welcher deutlich darthut, dass die Weinsteinsäure mit Hülfe des Bleihyperoxyds sich in Ameisensäure umwandeln kann, ohne dass Schwefelsäure gegenwärtig ist, ist nichts desto weniger ungenügend für die Rechtfertigung der Ansicht, dass die Umwandlung der Weinsteinsäure durch die Hyperoxyde in Folge einer Einwirkung stattfindet, die mit den so interessanten Erscheinungen des Wasserstoffhyperoxyds übereinkommt, und dass sie unabhängig von der angenommenen Austreibung eines Aequivalentes Sauerstoff ist; denn man könnte entgegnen, dass ein Theil der Weinsteinsäure dieselbe Rolle spiele wie die Schwefelsäure. Dieser Einwurf scheint um so besser begründet zu sein, da bisweilen unter der Zahl der durch diese Reaction erhaltenen Produkte das weinsteinsaure Bleioxyd auftritt. Betrachtet man jedoch aufmerksamer die Erscheinungen bei dieser Einwirkung, so findet man

eben in der Bildung des weinsteinsauren Bleisalzes einen Beweis zu Gunsten der Meinung des Verf. Wäre nämlich wirklich die Umwandlung der Weinsteinsäure durch Bleihyperoxyd von der vorgängigen Ausscheidung eines Sauerstoffäquivalentes und mithin von der Bildung eines Aequivalentes von weinsteinsaurem Blei abhängig, so hätte nothwendig immer und in unwandelbarer Quantität dieses Salz unter der Zahl der Produkte auftreten müssen, die ihre Entstehung der Einwirkung, welche diese beiden Verbindungen auf einander ausüben, verdanken. Das aber fand nicht statt, da es Fälle giebt, wo man keine Spur von weinsaurem Salze findet.

Um die Bildung von weinsaurem Bleioxyd auf andere Art zu erklären, genügt schon die Erinnerung, dass 1 Aeq. Weinsteinsäure 3 Aeq. Bleihyperoxyd erfordert, um in Ameisensäure überzugehen, und dass in diesem Falle 3 Aeq. Bleioxyd frei werden, wovon nur 1 Aeq. sich mit der Ameisensäure verbindet, indess die beiden anderen frei oder in Verbindung mit Kohlensäure zurückbleiben. Jetzt ist die Weinsteinsäure in genauer Berührung mit ameisensaurem und kohlensaurem Blei, und zersetzt diese Salze, um das unlösliche weinsteinsaure Bleioxyd zu bilden, wobei es die Ameisensäure und Kohlensäure frei macht.

Man brachte gleiche Theile weinsteinsaures Salz und Hyperoxyd zum Sieden; eine Reaction trat ein, die durch die Umänderung des Sättigungszustandes der Flüssigkeit deutlich wurde, da letztere sehr bald alkalisch wurde und sich schleunigst an der Luft trübte, indem sie einen Niederschlag von Carbonat absetzte. Filtrirt und abgedampft, lieferte sie vollkommen weisse Krystalle, die nur Bleioxyd und Ameisensäure enthielten, im Verhältniss von 2 Aeq. Basis auf 1 Aeq. Säure. Dieser letzte Versuch erklärt doch deutlich, wie es zugeht, dass man durch eine mehr oder weniger verlängerte Einwirkung oder durch genügende und nicht genügende Mengen von Bleihyperoxyd aus der letztern Verbindung und Weinsteinsäure bald weinsteinsaures und ameisensaures Bleioxyd, bald basisch-ameisensaures und kohlensaures Bleioxyd, bald ein Gemenge aller dieser Salze, und in stets veränderlichen Verhältnissen, erhalten kann. Angenommen, man bediente sich eines Ueberschusses von Bleioxyd, z. B. 4 Aeq. auf 1 Aeq. Weinsteinsäure, und hemmte dann die Einwirkung in dem Augenblicke, wo die Flüssigkeit neutral zu sein aufhört, d. h. wenn sie eine alkalische Reaction zu geben anfangt, so würde man in der Flüssigkeit neutrales ameisensaures Bleioxyd und in dem unlöslichen Niederschlage weinsteinsaures Salz und Hyperoxyd antreffen, Verbindungen, welche man leicht mit Hülfe von Salpetersäure von einander trennt. Wenn man, statt so die Reaction zu unterbrechen, dieselbe ruhig stehen lässt, so tritt bald ein Augenblick ein, wo das weinsteinsaure Salz verschwindet, um durch kohlensaures ersetzt zu werden; die Flüssigkeit hält dann nur noch

basisch-ameisensaures Bleioxyd aufgelöst, und der unlösliche Rückstand wird dann nur von kohlensaurem Salz und Bleihyperoxyd gebildet.

Nachdem so die Wirkung des Bleihyperoxyds auf Weinsteinsäure untersucht war, wurde die des Manganhyperoxyds auf dieselbe Weise studirt, und zwar, indem man künstliches und natürliches Hyperoxyd anwandte. In beiden Fällen wurde die Weinsteinsäure in Kohlen- und Ameisensäure umgewandelt, wie es bei dem Bleihyperoxyd stattgefunden hatte. Indess ist zu bemerken, dass die mit Hülfe des natürlichen Manganhyperoxyds hervorgebrachte Ameisensäure stets von einem färbenden Stoffe begleitet ist, der bemerkbar wird, wenn man dieselbe an Bleioxyd bindet; denn das so erhaltene ameisensaure Salz hat eine isabellgelbe Färbung, von der es schwer zu befreien und die dem reinen Salz nicht eigenthümlich ist.

Der Verf. liess einen Theil weinsteinsaures Bleioxyd mit einem Theile Manganhyperoxyd sieden. Alsbald wurde die Flüssigkeit alkalisch, und es war leicht, durch gelindes Abdampfen das ameisensaure Blei- und Manganoxyd daraus zu erhalten.

Weitere Versuche zeigen, dass auch Traubensäure und Schleimsäure durch Hyperoxyde ohne Dazwischenkunft einer Säure in Kohlensäure und Ameisensäure verwandelt werden. Citronensäure und Gallussäure verhalten sich ähnlich, geben aber keine Ameisensäure. *(Comptes rendus XI. p.522 ff.)*

Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoffammoniak und Schwefelkalium auf Pfirsichblätteröl, von Rochleder. *

Der Verf. übergoss rohes, vier Jahre altes Pfirsichblätteröl, welches durch etwas miteingeschlossene Luft Krystallflitterchen von Benzoësäure in kleiner Quantität abgesetzt hatte, mit dem sogenannten Spiritus Beguini und schüttelte einigemal um. Es blieb darauf die Masse gut verschlossen stehen. Nach 8 — 10 Stunden hatte sich das Oel in eine am Boden des Gefässes befindliche gelbröthliche Masse von Wachshärte verwandelt. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und Aether auf den neugebildeten Körper gegossen, welcher sich roth färbte und hierauf entfernt wurde. Man nahm die Substanz zwischen Löschpapier, presste sie, bis dieses keinen fetten Körper daraus aufnahm, und übergoss sie in einer Flasche mit Aether; sobald dieser roth gefärbt war, wurde er abgegossen, mit Neuem vertauscht und dieses sechs Mal wiederholt, dann auf einem Filtrum die Masse mit Aether so

---

* Man vergleiche hierzu die Arbeit von Laurent über Schwefel- und Stickstoffverbindungen des Benzoyls.

lange gewaschen, bis er farblos ablief. Die hierauf getrocknete Substanz zeigte folgendes Verhalten:

Sie ist in Wasser und Aether unlöslich. Löst sich in Alkohol (wasserhaltigem) bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf, wohl aber beim Erwärmen, dabei erhält der Alkohol einen Stich ins Grünliche, die aufgelöste Menge ist unbedeutend. Bei fortgesetztem Kochen löst sich bedeutend viel, der Alkohol wird gelb gefärbt, setzt beim Erkalten nichts ab. Der sich beim Kochen entwickelnde Geruch von Schwefelwasserstoff deutet darauf hin, dass die Lösung mit Zersetzung verbunden ist. Terpentinöl löst in der Kälte die Substanz nicht auf, beim Kochen löst es den Körper, wird dabei braun gefärbt und setzt beim Abkühlen braune Flocken ab. Beim Erhitzen schmilzt der Körper, wird dabei verändert, indem er gelb und etwas braun wird; beim Erkalten erstarrt er und zeigt Spuren von Krystallisation. Bei vorsichtigem Erhitzen in einer an einem Ende offenen Glasröhre entstehen unter theilweiser Zersetzung farrenkrautähnliche Krystalle. Angezündet verbrennt die Substanz unter Verbreitung eines äusserst üblen Geruches mit leuchtender und russender Flamme. Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte wenig und färbt sich gelblich, wird aber die Säure erhitzt, so löst sich die Substanz mit schön rother Farbe auf. Sättigt man den grössten Theil der freien Säure mit kohlensaurem Baryt, so dass nur wenig Säure überschüssig ist, und übergiesst den rothen Brei mit Alkohol (wasserhaltigem), so löst dieser mit Zurücklassung von schwefelsaurem Baryt alles mit schön dunkelgrüner Farbe. Diese grüne Lösung, mit Bleihyperoxyd erhitzt, wird entfärbt, es entsteht ein graues Bleisalz. Salpetersäure, die frei von salpetriger Säure ist, zersetzt unter Entwicklung rother Dämpfe und lebhaftem Brausen die Substanz, wenn die Säure etwas erwärmt ist; es bleibt Schwefel zurück. In Wasser gelöstes Kalihydrat und Aetzammoniak scheinen selbst beim Erhitzen keinen Einfluss auszuüben. Wird aber Kalihydrat in einer Retorte bis zum Schmelzen erhitzt und auf die halbgeschmolzene Substanz der fragliche Körper geworfen, so färbt sich das Kalihydrat roth und gelb, zugleich entwickeln sich dichte weisse Nebel, im Gewölbe der Retorte finden sich Krystalle, die denen sehr ähnlich sind, die man durch Erhitzen des Körpers für sich erhält. Mit Jod lässt sich die Substanz zu einem braunen, in Alkohol mit gelber Farbe löslichen Körper zusammenschmelzen. Die Einwirkung von Chlor und Chlorwasserstoffsäure wurde nicht untersucht.

Ueberschüttet man das Pfirsichblätteröl mit einer Auflösung von fünffach Schwefelkalium in Weingeist, so löst sich das Oel darin auf und nach 14 Stunden ist keine Veränderung zu bemerken. Uebergiesst man aber die Lösung in einer grössern Flasche mit wässrigem Ammoniak und schüttelt tüchtig um, so setzen sich bald Oeltropfen am Boden des Gefässes ab. Nach

6 Stunden hat sich eine gelbliche schwerflüssige Oelschichte am Boden gesammelt, die nach 8 Tagen erstarrt ist, und herausgenommen, zwischen Löschpapier gepresst, einen gelblichen, etwas krystallinischen Körper darstellt, der beim Erhitzen schmilzt, dabei aber nicht unverändert bleibt, sich in kochendem Alkohol löst, welche Lösung durch Zusatz von Wasser in eine weisse Milch verwandelt wird, die unverändert durchs Filtrum läuft, aber durch längeres Stehen den weissen Körper, der darin suspendirt ist, absetzt. In Schwefelsäure (concentrirter) löst sich dieser Körper leichter, als der vorige mit gelber Farbe, wird beim Erhitzen ebenfalls roth. Setzt man zu der Flüssigkeit viel Wasser, so wird die rothe Farbe zerstört und die Flüssigkeit ist leicht gelb. Die grüne Farbe, welche der vorhergehende Körper zeigte, konnte bei ähnlicher Behandlung hier nicht erzielt werden. *(Annal. der Chem. und Pharm. XXXVII. p.* 346 — 349.)

Ueber die Trennung des Antimonchlorürs vom Antimonchlorid, von Levol.

Zu den schwierigsten Punkten der analytischen Chemie gehört die quantitative Bestimmung der Chlorverbindungen des Antimons, wenn sie gemengt vorkommen. Der Verf. hat ein Mittel aufgefunden, welches diese Bestimmung leicht macht. Das Antimonchlorür hat nämlich die Eigenschaft, Chlorgold zu reduciren, und man kann daher seine Menge aus dem Gewichte des reducirten Goldes berechnen. 4972 Th. Gold würden 8822 Antimonchlorür (mit 4838 metall. Antimon) entsprechen. — Bei der Ausführung bediene man sich eines Goldchlorids, welches mit einem an Salzsäure sehr reichen Königswasser bereitet ist. Der Salzsäureüberschuss beugt einerseits der Anwesenheit von freiem Chlor vor, und andererseits der Zersetzung der Antimonchlorüre durch Wasser. Man kann auch die Verbindungen des Chlorgolds mit Chlornatrium u. s. w. benutzen, doch hat der Verf. stets gefunden, dass Goldchlorid, sofern man nur Staub und Licht gut abhält, ganz genaue Resultate giebt. — Hat man das gefällte Gold abfiltrirt, so entfernt man den Goldüberschuss durch Eisenchlorür und schlägt das Antimon durch Zinn metallisch nieder. Auch eine Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure (in welcher der Verf. Chlorarsen annimmt, da sie bei der Destillation ein arsenikreiches Destillat giebt, was bei Destillation von Auflösungen der arsenigen Säure in Schwefelsäure und Salpetersäure nicht geschieht) reducirt Chlorgold, aber langsamer, besonders in der Kälte. — Das reducirte Gold erscheint in beiden Fällen als schöner matter Ueberzug, bei einiger Concentration in goldgelben dendritischen Gestalten.

Auf ein der antimonigen Säure entsprechendes Chlorür hat der Verf. keine Rücksicht genommen, da er nicht an die Existenz eines solchen glaubt. Gewiss ist, dass eine Auflösung von antimoniger Säure in Salzsäure Chlorgold nicht reducirt. Dafür, dass die antimonige Säure kein eigenthümliches Oxyd, sondern eine salzartige Verbindung sei, spricht auch folgende Beobachtung: Man behandele metallisches Zinn und Antimon mit mässig concentrirter Salpetersäure bis zur Erschöpfung, menge dann alles unter fortwährender Erhitzung, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln; die beiden weissen Pulver vereinigen sich bald zu einer gelben Masse und die rothen Dämpfe erscheinen dann wieder. Es hat sich nämlich Zinnoxyd dem Antimonoxyd substituirt, statt sogen. antimoniger Säure ist antimons. Zinnoxyd entstanden, und auf der weitern Einwirkung der Salpetersäure auf das frei gewordene Antimonoxyd beruht das Wiedererscheinen der rothen Dämpfe. *(Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. I. p.* 504—507.)

Untersuchung einer in der Schilddrüse angesammelten Flüssigkeit, von Massey und Wright.

Die im Folgenden untersuchte Flüssigkeit wurde durch Punction aus einer Schilddrüsengeschwulst eines 30jährigen Mannes entleert; die Krankheit wurde durch Einreibungen und Injectionen von Jodkalium, innern Gebrauch des Jods und Purganzen gehoben.

Die erste Flüssigkeit vom 27. Nov. war leicht alkalisch, von 1,0242 spec. Gew.

Wasser	905,140
Schleim	19,830
Eiweiss	5,210
Galle	11,100
Eiweiss, mit Natron verbunden	8,350
Cholesterine	10,640
Oeliger Stoff	5,200
Färbender Stoff, in Wasser und Alkohol löslich	8,250
Gallenstoff	9,730
Chlorid von Natron und Kali	6,210
Kohlensaurer Kalk und Natron	4,380
Eisen	250
Verlust	5,710
	1,000,000

Zweite Flüssigkeit vom 4. Dec. Alkalisch und Schwefelwasserstoff-Ammonium enthaltend, spec. Gew. 10,356.

Wasser	896,310
Schleim	34,270
Natron-Albuminat	7,920
Fibrine	1,840
Cholesterine	9,560
In Wasser und Alkohol löslicher Färbestoff	16,340
Gallerte	10,830
Harz, durch Salpeter- und Salzsäure nicht afficirbar	5,820
Natron- und Kalichlorid	7,460
Phosphorsaurer Kalk und Natron	3,210
Eine Spur von Eisen	—
Verlust	6,440
	1,000,000

Blut am 4. Dec. entzogen, von 1,0435 spec. Gew.

Wasser	810,520
Fibrine	2,890
Eiweiss	43,740
Färbestoff	104,950
Krystall. fettiger Stoff, wahrscheinlich Cholesterine	12,620
Oeliger Stoff	6,350
Gallenstoff	5,820
Salzs., phosphors. u. schwefels. Salze von Natron u. Kalk	8,310
Verlust	4,800
	1,000,000

Die verschiedenen Resultate der Analysen der ersten und zweiten Flüssigkeit rühren wahrscheinlich daher, dass der zweiten Flüssigkeit etwas Blut beigemischt war, und dass eine medicinische Behandlung eingewirkt hatte. Auffallend ist die Anwesenheit der Bestandtheile der Galle in der Schilddrüse. *(Edinb. med. and surg. Journ.* 1841. *Apr. durch* Fror. *n. Not. No.* 393.)

Ueber das Theobromin, von Woskresensky.

Man behandelte die im Handel vorkommenden Cacaofrüchte mit destill. Wasser im Wasserbade, seihte das Decoct durch, fällte es durch Bleizuckerlösung, trennte die klare Flüssigkeit von dem beträchtlichen Niederschlage, befreite sie von Bleiüberschuss und dampfte ab. Der Rückstand wurde in heissem Alkohol aufgelöst, sogleich filtrirt und zum Erkalten hingestellt.

Das ausgeschiedene röthlichweisse krystallinische Pulver wurde nochmals so behandelt und erschien dann rein weiss.

Dieses Theobromin ist ein weisses, krystallinisches, vollkommen luftbeständiges Pulver von bitterlichem, aber nur langsam sich entwickelndem Geschmacke, der dem Cacao und Caffein sehr ähnlich ist. Bei 100° verliert es nur 0,81 p. c. Wasser und verändert sich dann bis 250° nicht, wo es sich bräunt. Weiterhin giebt es ein krystallinisches Sublimat und einen kleinen Kohlerückstand. In siedendem Wasser ist es wenig löslich, die Lösung trübt sich beim Erkalten; in Alkohol und Aether ist es noch weniger löslich. Von Säuren und Alkalien wird es nicht zersetzt, verbindet sich auch nicht damit. Gerbstoff giebt damit eine Verbindung, die sich in einem Säureüberschusse, in Alkohol und selbst in heissem Wasser wieder auflöst. Sublimat erzeugt in einer Theobrominlösung einen weissen, krystallinischen, in Wasser und Alkohol sehr schwer löslichen Niederschlag. Das Theobromin besteht aus:

C	47,214	46,977	46,705	9 =	687,915	46,436
H	4,537	4,610	4,515	10 =	62,397	4,211
N	35,381	35,381	35,381	6 =	531,120	35,853
O	12,868	13,032	13,399	2 =	200,000	13,500
	100,000	100,000	100,000		1481,432	100,000

Hiernach ist das Theobromin die stickstoffreichste aller bisher untersuchten Substanzen, selbst reicher als das Caffein — daher auch jedenfalls die nährendste, womit die bekannten Eigenschaften des Cacao übereinstimmen. *(Bull. scientif. de Pétersb. T. VIII. No.* 13.)

Ueber die Eigenschaften der Chinasäure, von Wackenroder.

Die Versuche des Verf. wurden mit einer sehr reinen, kaum eine Spur von Kalk enthaltenden, in schönen Drusen krystallisirten Chinasäure angestellt, die man in einer süddeutschen chemischen Fabrik als Nebenprodukt bei Bereitung des schwefelsauren Chinins dargestellt hatte.

Die Krystallform der Chinasäure ist bereits S. 475 dieses Jahrgangs vom Verf. beschrieben. Die beim Verdampfen der wässrigen oder alkoholischen Auflösung hinterbleibende syrupartige Chinasäure krystallisirt beim Stehen an der Luft bald gänzlich zu einer blättrig-strahligen, glasglänzenden Masse. — An nicht feuchter Luft bleibt sie unverändert, aus feuchter aber zieht sie Wasser an und wird klebrig. — Sie schmeckt rein und stark sauer.

Die krystallisirte, an trockner Luft gelegene Chinasäure schmilzt im

Platinlöffel nicht ganz leicht, erst bei 155° C., und bildet eine wasserklare Flüssigkeit. Sie schäumt dabei etwas auf, indem sie 1 At. Aq. verliert, und erstarrt beim Erkalten zu einer farblosen, durchsichtigen, harten, amorphen Masse. Erhitzt man sie länger und stärker, so entweichen daraus weisse, schwach saure, aber nur wenig aromatisch riechende Dämpfe. Erst über 240° färbt sie sich braun, entwickelt aromatischsaure Dämpfe, ähnlich der Weinsäure, und verflüchtigt sich mit Hinterlassung einer geringen Menge leichtverbrennlicher Kohle. Bei rascher und starker Erhitzung schmilzt sie schnell, kocht stark, färbt sich dann braun, entwickelt weisse, aromatischsaure Dämpfe, die den Dämpfen der verkohlenden Weinsäure ähnlich riechen, entflammt leicht, brennt mit gelber Flamme und hinterlässt nur wenig, leicht verbrennliche Kohle.

In der unten verschlossenen, knieförmig gebogenen Glasröhre erhitzt, schmilzt die krystallisirte Chinasäure unter Ausgabe von etwas Wasser zu einer klaren, farblosen oder auch kaum gelblichen Flüssigkeit, und erstarrt beim Erkalten zu einer klaren amorphen Masse. Wird sie länger erhitzt, so bräunt sie sich, entwickelt stark saure Dämpfe, welche zuletzt von einem braunen brenzlichen Oel begleitet werden, und hinterlässt nicht viel Kohle. — Das saure Destillat enthält Brenzchinasäure, deren Zusammensetzung noch unbekannt ist. Ausgezeichnet verhält sich das Destillat gegen Eisenchlorid, aber keineswegs gegen schwefelsaures Eisenoxydul. Das stark verdünnte Eisenchlorid wird schmutziggrün dadurch gefärbt, und dabei auch ohne Anwendung von Wärme fast ganz in Eisenchlorür verwandelt.

Die Säure löst sich langsam in $2\frac{1}{2}$ Th. kaltem Wasser auf. Von heissem Wasser wird eine geringere Menge zur Auflösung erfordert. Die selbst stark verdünnte Auflösung reagirt stark sauer, und schimmelt beim Stehen. — Die Auflösung soll beim Abdampfen leicht gelb werden. Diese Erscheinung hat W. indessen nicht bemerken können, dagegen gefunden, dass der farblose syrupartige Rückstand leicht krystallisirt. — Alkohol von 94 p. c. löst nur wenig, wässriger Weingeist aber viel Chinasäure auf. In kaltem Aether ist die Säure fast ganz und gar nicht löslich, zum richtigen Unterschiede von der Citronensäure, welche sich in sehr reichlicher Menge darin auflöst.

Die mässig verdünnte Auflösung der Chinasäure in Wasser erleidet durch die gewöhnlichen Reagentien fast gar keine Veränderung. Sie wird *a*) durch Barytwasser nicht getrübt. Fügt man aber Weingeist hinzu, so entsteht nach langem Stehen ein starker flockiger Niederschlag. *b*) Kalkwasser lässt die Auflösung selbst beim Kochen ungetrübt. Auf Zusatz von Weingeist erfolgt erst nach langem Stehen eine Trübung. *c*) Chlorcalcium bringt dann erst nach langem Stehen einen krystallinischen, in Essigsäure langsam wieder

auflöslichen Niederschlag hervor, wenn man zugleich Ammoniak und starken Alkohol hinzufügt. *d*) Neutrales essigsaures Bleioxyd trübt die Auflösung nur sehr wenig. Fügt man aber ein wenig Ammoniak hinzu, so entsteht ein voluminöser Niederschlag, der sich im Ueberschuss von Ammoniak auch dann nicht wieder auflöst, wenn Chinasäure in hinreichender Menge vorhanden ist. *e*) Basisches essigsaures Bleioxyd giebt mit Chinasäure nur dann, wenn die Auflösung concentrirt ist oder wenn Alkohol hinzugefügt wird, einen starken weissen Niederschlag; dieser ist in Wasser und in einem Uebermaass des Fällungsmittels sehr leicht auflöslich, in verdünntem oder concentrirtem Ammoniak aber unauflöslich, und wird bei längerem Stehen krystallinisch-schuppig uud perlmutterglänzend. *f*) Salpetersaures Quecksilberoxydul und salpetersaures Quecksilberoxyd trüben die Auflösung nicht. *g*) Salpetersaures Silberoxyd bringt keine Trübung hervor, und beim Kochen der Flüssigkeit, selbst nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak findet keine Reduction des Silbers statt. Fügt man aber Kali hinzu und kocht nun die Flüssigkeit, so wird viel Silber reducirt, welches bei Ansäuerung der Flüssigkeit mit Essigsäure oder stark verdünnter Salpetersäure zurückbleibt. *h*) Eine schwach gelbgefärbte Auflösung des neutralen Eisenchlorids wird durch Chinasäure stärker gelb gefärbt. Erhitzt man die Flüssigkeit bis zum Kochen, so färbt sie sich dunkelroth und trübt sich stark beim Erkalten; in der Auflösung aber findet sich nun Eisenchlorür. *i*) Zweifach chromsaures Kali wird beim Kochen mit Chinasäure oder mit Chinasäure und überschüssigem Kali nicht verändert. *k*) Aetzendes Kali, so wie auch Ammoniak geben mit überschüssiger Chinasäure keinen Niederschlag, selbst bei langem Stehen, nachdem absoluter Alkohol hinzugefügt worden.

Auch die mit einem fixen Alkali genau neutralisirte Auflösung der Chinasäure erleidet weniger Veränderungen durch die gewöhnlichen Fällungsmittel, als irgend eine andere der stickstofffreien organischen Säuren, die Ameisensäure und Essigsäure selbst nicht ausgenommen. Chlorbaryum, so wie auch Chlorcalcium bringen keine Trübung hervor. Erst wenn man Ammoniak und Alkohol hinzugefügt und die Flüssigkeit stehen lässt, bildet sich ein flockiger Niederschlag. Neutrales essigsaures Bleioxyd trübt die Auflösung nicht; fügt man aber ein wenig Ammoniak hinzu, so entsteht ein voluminöser Niederschlag, welcher sich in vielem Ammoniak wieder auflöst, wenn eine hinreichende Menge von chinasaurem Kali oder Natron vorhanden ist. Salpeters. Silberoxyd giebt nur dann und zwar einen sehr geringen Niederschlag, wenn die Auflösung ziemlich concentrirt ist. Der Niederschlag ist in vielem W. und wenig Essigsäure oder Ammoniak auflöslich, und färbt sich am Lichte braun. Salpetersaures Quecksilberoxydul, salpeters. Quecksilberoxyd, schwefels. Zinkoxyd, Eisenoxydul und Kupferoxyd, essigs. Kupferoxyd und Zinnchlorür

lassen die Auflösung unverändert. Wird der mit Kupfervitriol vermischten Auflösung ein wenig Kali hinzugefügt, so entsteht ein lebhaft bläulichgrüner Niederschlag.

Die krystallisirte Chinasäure wird von concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Erwärmung unter starkem Aufbrausen farblos aufgelöst. Wird die Auflösung noch weiter digerirt, so entweicht schweflige Säure und die Flüssigkeit färbt sich intensiv grasgrün. Bei stärkerer Erhitzung wird sie schwarz und es entsteht ein klümperiger kohliger Niederschlag; auf Zusatz von Wasser wird braunschwarze Huminsäure in Flocken gefällt. — Von concentrirter Salpetersäure wird sie in Oxalsäure verwandelt, wobei sich vielleicht anfangs noch eine eigenthümliche Säure bildet. *(B. R. XXIII. p.* **145 — 154.**)

Ueber die Färbung des Kaffee's, von v. Torosiewicz.

Es ist bekannt, dass der Kaffee sehr verschieden an Farbe, Geruch, Grösse und der Gestalt der Bohnen vorkömmt. Folgende Sorten werden jetzt im Handel hauptsächlich unterschieden, und zwar nach dem Verhältnisse der Güte in absteigender Rangordnung.

1) Der levantische oder Moccakaffee. Diese Sorte zeichnet sich durch kleine graue, ins Grünliche fallende Samenkerne aus. Der eigentliche Moccakaffee ist gross dunkelgelb und rundlich; durchs Rösten erhält er einen besonders starken und lieblichen Geruch. Die beste Sorte wird Bahouri genannt; er ist blos für die Vornehmen des Orients bestimmt und kommt kaum zu uns in den Handel. Was man bei uns Moccakaffee nennt, ist meistens levantischer Kaffee.

2) Der Bourbonische von der Insel dieses Namens, von der Ostküste von Afrika (nach dem Mocca der vorzüglichste). Die Bohne ist im Vergleiche zu jener von Mocca grösser, sehr blassgelb, fast weisslich und von länglicher Gestalt, so dass sie an einem Ende deutlich schmäler ist.

3) Die Insel Java in Ostindien liefert grössere Kaffeebohnen als Bourbon, die meistens gelb, doch auch blass sind.

4) Unter den amerikanischen Sorten ist der von der Insel Martinique der vorzüglichste, und wird am meisten bei uns getrunken; seine Bohnen sind von mittlerer Grösse, schmal, von grünlicher Farbe und tief gefurcht. Zuletzt

5) die Kaffeebohnen von der Insel Surinam aus Westindien, sind zwar die grössten, aber auch die weichsten und die schlechtesten, was von der Eigenschaft des Landes herrührt, das sehr sumpfig ist. Indessen aber

nicht allein das Vaterland, sondern auch das Einsammeln, Trocknen, Einpacken und Verführen geben den Kaffeebohnen eine bessere und schlechtere Beschaffenheit, und daher kommt es, dass der Moccakaffee selbst verschieden ist.

Die geringen Kaffeesorten werden oft durch unschädliche Mittel so in ihrer Farbe umgeändert, dass sie den oben angeführten vorzüglicheren gleichen; so wird der Kaffee von Domingo und Surinam u. a. m. gelb gefärbt, indem man ihn auf Hürden ausbreitet und gelinde erwärmt. Dieselbe Farbenveränderung erleidet der Kaffee auch, wenn er drei oder mehrere Jahre liegt — überhaupt wird mit dem Alter der Geschmack des Kaffee's milder und angenehmer, und nach Leuch's Beobachtung soll der schlechte Kaffee durch Auslaugen mit Wasser verbessert werden können (?). Das Grünfärben des Kaffee's wird so ziemlich allgemein im Publikum für schädlich gehalten, weil man glaubt, dass solches durch Kupfersalze bewirkt werde.

Aus dieser Besorgniss wurde dem Verf. oft theils ein grüner Auszug von Kaffee, theils selbst Kaffee zugestellt, um solchen auf Kupfer zu versuchen; niemals aber konnte er auf nassem Wege durch Reagentien auf eine Spur von Kupfer kommen. Der Auszug des rohen Kaffee's wird immer mehr oder weniger grün ausfallen, ohne dass derselbe darum kupferhaltig ist; denn die Kaffeebohnen enthalten ein ihnen eigenthümliches Pigment, welches an sich zwar gelb, aber durch Absorption des Sauerstoffes grün erscheint.

Sowohl die Auflösungen von kohlensauren Alkalien, als auch das Kalkwasser färben den Kaffee grünlich oder intensiv grün, je nachdem das Einweichen kürzer oder länger gedauert hat, oder nachdem die Auflösung verdünnt oder mehr concentrirt angewendet worden ist. Durch die mittels dieser Agentien hervorgebrachte und, wie es scheint, auf die Gesundheit nicht schädlich wirkende, grüne Färbung erhält der Kaffee zwar ein angenehmeres Aeussere, erleidet aber während des Röstens und der Abkochung eine wesentliche Veränderung.

Der nach der Behandlung mit einer alkalischen Flüssigkeit geröstete Kaffee wird einerseits beim Kochen mit Wasser mehr ausgezogen, vermöge der Eigenschaft der Alkalien, die beim Rösten des Kaffee's entstandene Substanzen, als Humus u. a. aufzulösen, andererseits aber grösstentheils seines angenehmen eigenthümlichen Kaffeegeruchs beraubt, indem sich das Geruchsprincip mit dem Alkali verbindet und neutralisirt; somit ist es sehr einleuchtend, dass die Alkalien, obwohl sie das Aeussere des Kaffee's vortheilhaft erhöhen, den innern Werth desselben um Vieles vermindern. Die Grünfärbung mittels Alkalien kann leicht erwiesen werden.

Nicht so unschädlich wäre für die Gesundheit die Färbung mit einem Kupfersalze, was wohl noch Niemand vorgenommen hat, auch nicht vorneh-

men wird, und es scheint nur die Unkunde und der Umstand, dass der Kaffee ein im Wasser auflösliches grünes Pigment besitzt, den Anlass zu jener Muthmassung gegeben zu haben. Indessen haben Versuche gelehrt, dass von einem mit Kupfersalz zur Probe grüngefärbten Kaffee, dennoch der wässrige Auszug mit eisenblausaurem Kali versetzt, kupferfrei sich zeigte.*

Mit einer verdünnten Auflösung von essigsaurem Kupfer (krystallisirtem Grünspan), welche 1 Th. Kupfersalz, hiermit $\frac{3}{10}$ Kupfer in 600 Th. Wasser enthielt, übergoss man einen reinen gelblichen Kaffee von geringerer Sorte; nach mehrmaligem Umherschwingen wurde die Flüssigkeit abgegossen und der Kaffee sogleich mit reinem Wasser dreimal ausgewaschen und getrocknet. Der Kaffee erhielt eine angenehme grünliche Farbe; man übergoss ihn nun mit heissem Wasser, und nach Verlauf von beiläufig 5 Minuten wurde die Flüssigkeit mit eisenblausaurem Kali versetzt, welches keine Veränderung hervorbrachte; übergoss man aber die vom heissen Aufguss zurückgebliebenen Kaffeebohnen mit eisenblausaurer Kalilösung, so färbten sich dieselben an jenen Theilen braunroth, wo das Häutchen an der Bohne während des Entschälens zurückgeblieben war; ausserdem zeigte sich diese Färbung bei allen, wenn auch ganz nackten Bohnen in der vertieften Narbe oder Längsfurche in der Mitte des Kerns, sobald nur die geringste Spur von Kupfer vorhanden war. Bei einem echten Kaffee zeigte sich diese braunröthliche Färbung nie, wenn man auch das eisenblausaure Kali lange Zeit darauf einwirken liess.

Um aber nicht einen unschuldigen Verdacht auf eine echte Waare zu werfen, muss der Unerfahrene sich wohl überzeugen, ob die Färbung wirklich braunroth und nicht dunkelroth ist, weil letztere Farbe der Kaffee von geringer Sorte an dem Häutchen oft besitzt. Ein vergleichender Versuch mit reinem kalten Wasser in einem Gläschen, und mit eisenblausaurem Kali im andern Gläschen von einer und der nämlichen Gattung Kaffee entscheidet den Zweifel.

Der Kaffee, obwohl mit sehr geringem Kupfergehalte, wäre demnach für diejenigen, welche den Absud desselben nach morgenländischer Art mit dem Satz geniessen, nachtheilig.** SARZEAU fand durch eigene an sich

* Ammoniak kann hier nicht angewendet werden, denn es erhöhet das grüne Pigment des Kaffee's. Nach LASSAIGNE wird noch $\frac{1}{2000000}$ Kupfergehalt mit deutlicher rosenrother Färbung durch eisenblausaures Kali angezeigt.

** In Arabien wird häufig eine Abkochung ungerösteter Samen getrunken, welche bei uns nur als Heilmittel in Wechselfieber, Gicht u. s. w. angewendet wird; auch aus Kaffeeschalen (genannt *fleur de Café*) bereitet man dort ein Getränk, das man dem aus Bohnen bereiteten vorzieht, und selbst in den Kaffeehäusern sieht man In- und Ausländer diesen Kischu oder Hülsentrank (*Café à la Sultane*) geniessen.

selbst angestellte Versuche, dass der fortgesetzte Genuss von Brod, welches nur $\frac{1}{5625}$ Kupfervitriol gegen 1 Mehl enthält, zuletzt nachtheilige Wirkungen auf die Gesundheit äusserte.

Der Kaffee enthält zwar in seinen Bestandtheilen, wie fast eine jede andere vegetabilische Substanz, auch einen natürlichen Kupfergehalt; dieser kann aber nicht auf die oben angegebene Art entdeckt werden, er ist sehr innig mit andern Bestandtheilen in Verbindung und wird nur in einer grösseren Menge zur Asche verbrannten Kaffee's nachgewiesen.

Es wurde nun der nämliche Kaffee, der durch eisenblausaures Kali Spuren von Kupfer andeutete, braungeröstet, in einer Porcellanreibschale gepulvert und $\frac{1}{2}$ Loth von diesem Pulver mit Vermeidung metallener kupferlegirter Gefässe, im Dampfbade mit destillirtem Wasser ausgezogen, der Auszug zur Trockne abgedampft, dann im Platintiegel verkohlt, und da die vollkommene Verbrennung in demselben, seiner Tiefe wegen, nicht vor sich gehen wollte, auf einem Platinblech zur Asche verbrannt. Der Rückstand war von alkalischer Natur, löste sich in Salpetersäure unter Aufbrausen auf. Die Auflösung wurde mit Aetzammoniak in Ueberschuss versetzt, wodurch phosphorsaure Erden niederfielen; man decantirte die Flüssigkeit und reducirte sie durchs Abdampfen auf die Hälfte; nun vermischte man zuerst etliche Tropfen Ammoniak, dann eisenblausaures Kali und sättigte mit einem schwachen Ueberschusse von verdünnter Essigsäure, wodurch die Flüssigkeit ins Röthliche spielte und nach 24 Stunden Ruhe einen Niederschlag von gleicher Farbe absetzte. Dieser Niederschlag durch Hitze zersetzt, mit schwacher Schwefelsäure angesäuert, gab durch Hineintauchen einer blanken Eisenklinge, an der Spitze einen evidenten metallischen Kupferüberzug.

Aus diesem ist zu ersehen, dass auch der Auszug des Kaffee's kupferhaltig werden kann, wenn derselbe auch mit sehr verdünnter Auflösung eines Kupfersalzes grün gefärbt ist. *(B. R. XXII. p.* 15—34.)

Kleinere Mittheilungen.

Krystallisirtes schwefelsaures Bleioxyd. Das schwefelsaure Bleioxyd ist bekanntlich bis jetzt auf künstlichem Wege noch nicht krystallisirt erhalten worden. Kuhlmann hat die Bildung solcher Krystalle in den Bleikammern bei der Schwefelsäurefabrikation beobachtet. Er liess, um die Schwefelsäure vollständiger zu condensiren, die aus der Bleikammer tretenden Dämpfe in grossen Bleikästen circuliren. In dem Dampfe erhielt bald die Untersalpetersäure die Oberhand (durch Condens. von Schwefelsäure), und es musste sich daher bei Gegenwart von Wasser viel Salpetersäure bilden. Unter diesem Einflusse bedeckten sich die Wände der Bleikästen bald mit einer dicken, aus Nadeln und Schüppchen zusammengesetzten Kruste von schwefels. Blei. — Die Form der Krystalle ist schwer zu bestimmen, man bemerkt

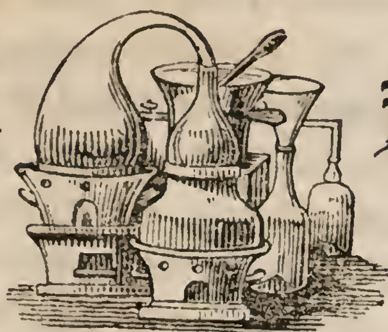
zugespitzte Prismen und rhomboidale Tafeln. Sie brechen das Licht einfach, haben ein spec. Gew. = 6,06 — 6,08 und sind reines wasserfreies schwefelsaures Bleioxyd. — Die häufige Bildung dieser Krystalle nöthigte übrigens den Verf., jenes Condensationsverfahren wieder aufzugeben, und es ergiebt sich der Satz, dass sich die Bleikammern nur dann gut halten, wenn stets ein grosser Ueberschuss der Schwefelsäure gegen die salpetrige Säure vorhanden ist. *(Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. I. p.* 496 — 498.)

Chlorhydratkrystalle nach Biewend. Bei schnellem Anschiessen des Chlorhydrats zeigen sich immer salmiakähnliche unbestimmbare Formen, welche sich jedoch bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit in mehr oder weniger grosse gelbliche krystallinische Körner verwandeln, an denen jedoch keine deutliche Krystallfläche wahrzunehmen ist. Nur unter besonders günstigen Umständen hatten sich in einer Röhre mit Chlorhydrat grosse scharfkantige Krystalle gebildet; die Lufttemperatur war etwa 16° C. und war an den vorhergehenden Tagen etwas höher gewesen. Die Chlorhydratkrystalle hatten glatte Flächen und scharfe Kanten, und der grösste derselben war etwa $2\frac{1}{3}$ Lin. lang, fast eben so breit und ungefähr $1\frac{3}{8}$ Lin. dick. Leider war es unmöglich, die Krystallform mit Sicherheit zu bestimmen. Es schien indessen, als wäre die Krystallform des Chlorhydrats tesseral. *(Journ. für pr. Chem. XXIII. p.* 249 — 250.)

Stickstoffbestimmung. Berzelius und Plantamour sind mit Versuchen beschäftigt, den Stickstoff so zu bestimmen, dass sie die Körper mit Kalihydrat glühen und das gebildete Ammoniak in Salzsäure auffangen. Um sich gegen Cyanbildung zu verwahren, haben sie mit Cyanverbindungen angefangen und gefunden, dass diese beim Glühen mit Kalihydrat ebenfalls allen Stickstoff als Ammoniak entwickeln. *(Journ. f. pr. Ch. XXIII. p.* 23.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



7. August 1841. №. 34.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Zusammensetzung des Anemonins und der Anemoninsäure, nach Fehling.

Der Verf. ist zu ganz andern Resultaten gekommen, als Löwig und Weidmann, welche bekanntlich für Anemonin C_7 H_6 O_4, für Anemoninsäure C_7 H_{10} O_6 fanden.

F. stellte seine Analysen mit verschiedenen, von Kindt in Bremen durch Destillation der *Anemone pulsatilla* mit Wasser dargestellten Anemoninportionen an. Das untersuchte Anemonin war nicht ohne Zersetzung flüchtig. Vor 150° wird es weich, ohne vollkommen zu schmelzen, bei 150° entwickelt sich Wasser und Dämpfe von scharfem stechenden Geruch; der Rückstand ist fest und gelb gefärbt, erst über 300° zersetzt sich dieser Rückstand und hinterlässt Kohle. Durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Umkrystallisiren wurde die Substanz gereinigt. Die Krystalle waren nadelförmig, in siedendem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Alkohol dagegen nur wenig löslich; eben so lösen Aether und Wasser, selbst bei der Siedhitze, nur geringe Quantitäten. Diese Lösungen verhalten sich gegen blaues und geröthetes Lackmuspapier neutral. In wässrigen Alkalien löst es sich leicht und mit gelber Farbe, indem es zugleich die alkalische Reaction derselben vollkommen aufhebt, beim Abdampfen erhält man gelbe unkrystallinische Verbindungen; das von den Alkalien durch Säuren abgeschiedene Anemonin ist eine gelbe, gummiartige, in Wasser leicht lösliche Masse. Die Verbindung des Anemonins mit Bleioxyd ist in heissem Wasser ziemlich

löslich und daraus krystallisirbar; man erhält sie durch Kochen beider Körper mit Wasser. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt die Verbindung neben etwas freiem Anemonin, welches durch heissen Weingeist, worin die Bleiverbindung unlöslich ist, entzogen werden kann. Durch Kochen des Anemonins mit kohlensaurem Silberoxyd und Filtriren der kochenden Flüssigkeit erhält man eine krystallisirte Verbindung desselben mit Silberoxyd. Salpetersäure verwandelt beim Erhitzen das Anemonin in Oxalsäure, Braunstein und Schwefelsäure entwickeln beim Erhitzen damit Ameisensäure; concentrirte Salzsäure zersetzt es, verdünnte löst es ohne bemerkbare Zersetzung. Schwefelsäure damit in Berührung gebracht, wird sehr bald, selbst in der Kälte schwarz. Chlorgas wirkt bei gelinder Erwärmung stark ein, es entwickelt sich reichlich Salzsäure und gleichzeitig bildet sich ein gelber, flüchtiger, ölartiger Körper.

Analysen des Anemonins:

C	62,822	62,911	62,797	63,00	62,879	5	= 382,175	62,932
H	4,314	4,315	4,314	4,37	4,169	4	= 24,959	4,111
O	32,864	32,774	32,889	32,63	32,952	2	= 200,000	32,957
	100,000	100,000	100,000	100,00	100,000		1606,134	100,000

Bleioxydverbindungen von verschiedener Bereitung (No. 2 durch Alkohol gefällt):

	1.			2.		
C	36,127	15	35,62		15	24,86
H	2,677	12	2,32		12	1,62
O	18,629	6	18,70		6	13,03
PbO	42,567	1	43,36	60,28	2	60,49
	100,000		100,00			100,00

Anemoninsäure. Der Verf. löste Anemonin in überschüssigem Barytwasser auf, fällte die noch schwach alkalische Flüssigkeit durch Kohlensäure, filtrirte, erwärmte und schlug dann durch Bleizucker nieder. Die gefällte hellgelbliche Verbindung bestand aus:

C	27,01	9	= 687,915	27,13
H	2,19	8	= 49,918	1,97
O	16,05	4	= 400,000	16,05
PbO	54,75	1	= 1394,500	55,06
	100,00		2532,333	100,00

Die Quantität dieser Bleiverbindung betrug nur etwa 70 p. c. des angewendeten Anemonins. Bei dem durch Kohlensäure ausgefällten Baryt war, wie schon die gelbe Färbung zeigte, ein anderes Zersetzungsprodukt. Löste man ihn in Essigsäure und fällte den Baryt durch Schwefelsäure, so blieb

eine gelbe krystallisirbare Substanz in Auflösung, die, mit Ammoniak versetzt, weder Blei- noch Silbersalze fällte.

Der Verf. hat auch mit der sich neben dem Anemonin aus dem Destillat ausscheidenden, nicht krystallinischen, in Alkohol, Aether und Wasser unlöslichen Anemonsäure von SCHWARZ einige Analysen angestellt und Folgendes gefunden:

C	58,08	58,76	59,35
H	4,50	4,53	4.51
O	37,42	36,71	36,14
	100,00	100,00	100,00

Die Formel C_{30} H_{28} O_{14} verlangt 4,52 H, die Formel C_{30} H_{26} O_{14} nur 4,21. *(Ann. der Chem. und Pharm. XXXVIII. S. 278 — 285.)*

Ueber Bernsteinunterschwefelsäure, von FEHLING.

Wenn man in einem gut abgekühlten Kolben die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure über Bernsteinsäure leitet, so werden sie lebhaft absorbirt und es bildet sich eine braune, zähe Masse. Schweflige Säure entwickelt sich nur dann, wenn die Bernsteinsäure empyreumatisches Oel enthielt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich häufig der grösste Theil der Bernsteinsäure unverändert wieder aus, was man dadurch vermeidet, dass man die Masse vor dem Verdünnen 24 Stunden stehen lässt oder einige Stunden auf 40 — 50° erwärmt. — Aus der wässrigen Lösung entfernt man nun die freie Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt oder kohlensaures Blei, filtrirt, fällt dann vollständig durch essigsauren Baryt oder essigsaures Blei. Bei Darstellung des Bleisalzes muss die Flüssigkeit sauer sein, um etwa noch vorhandene Bernsteinsäure in Auflösung zu behalten. — Zersetzt man das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat im Vacuo ab (im Wasserbade zersetzt es sich z. Th.), so erhält man warzenförmige, ausserordentlich hygroskopische Krystalle. Dieselben geben durch Erhitzung mit kohlensaurem Kali und Salpeter 99,08 — 99,45 p. c. schwefelsauren Baryt. Da nun das Kalisalz beim Erhitzen ein Gemenge von schwefelsaurem und schwefligsaurem Kali giebt, so folgt, dass die Säure $= C_8\ H_4\ O_5,\ S_2\ O_5 + 8$ aq sein muss — wonach man 99,2 schwefels. Baryt erhalten haben würde. — Die Säure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmeckt stark sauer, sättigt Basen; vertreibt die Essigsäure. Beim Erhitzen zersetzt sie sich und hinterlässt Kohle, verbreitet aber nicht die erstickenden Dämpfe der Bernsteinsäure. Die Salze der Bernsteinunterschwefels. enthalten 1 — 4 At. fixer Basis; die trockne Säure ist wahrscheinlich $= C_8\ H_4\ O_5, S_2\ O_5, 4\ H_2\ O$.

Kalisalz. Neutralisirt man die Säure mit kohlensaurem Kali und concentrirt im Vacuo, so erhält man wenige zerfliessliche Krystalle, setzt man dann noch etwas Säure zu, so erstarrt Alles krystallinisch. Dieses Salz lässt sich umkrystallisiren; es ist hygroskopisch, aber nicht zerfliesslich, in absolutem Alkohol fast unlöslich. — Im Vacuo verliert das Salz schnell 2,7 p. c. (1 At.) Wasser; in 3 — 4 Tagen steigt der Verlust auf 5,4 p. c. (2 At.) Das so weit entwässerte Salz, welches noch 4 At. Wasser enthält, giebt nun bei 100° noch 3 At. (8 p. c.) Wasser ab, dann aber bis 150° keines mehr. — Ein erst unter der Luftpumpe und dann bei gelinder Wärme getrocknetes Salz gab folgende Resultate:

C	14,99	8	=	611,48	14,7
H	1,68	10	=	62,40	1,5
O	42,23	8	=	800,00	41,3
S_2O_5		1	=	902,32	
KaO	41,50	3	=	1769,73	42,5
	100,00			4145,93	100,0

Es ist also = $C_8\ H_4\ O_5,\ S_2\ O_5 + 3\ KO,\ H_2\ O + 2$ aq.

Versetzt man das vorige Salz mit noch mehr Säure, so erhält man ein zweibasisches Kalisalz, welches leichter krystallisirt, in Wasser leicht löslich, aber nicht hygroskopisch ist und stark sauer reagirt. Es besteht aus:

C	15,66	8	=	611,48	15,75
H	2,67	16	=	99,84	2,56
O	51,47	11	=	1100,00	51,39
S_2O_5		1	=	902,32	
KaO	29,93	2	=	1179,82	30,30
	100,00			3893,46	100,00

ist also = $C_8\ H_4\ O_5,\ S_2\ O_5 + 2\ KO + 4$ aq.

Im Vacuo verliert dieses Salz 1 At. Wasser und enthält dann 31,19 p. c. Kali (Rechnung 31,20); bei wenig erhöhter Temp. geht noch 1 At. Wasser fort; die Analyse ergab dann:

C	15,71	8	=	611,48	16,66
H	2,17	12	=	74,88	2,04
O	25,73	9	=	900,00	24,55
$S_2\ O_5$	24,30	1	=	902,32	24,59
Ka O	32,09	2	=	1179,82	32,16
	100,00			3668,50	100,00

Bei 100° gehen alle 4 Atome Krystallwasser ab.

Natronsalz. Es ist leicht in Wasser und auch in gewöhnlichem Weingeist löslich, aber schwieriger krystallisirbar, als die Kalisalze; es wurde dargestellt durch Zersetzung des bernsteinunterschwefelsauren Baryts mit schwe-

felsaurem Natron und Behandeln der getrockneten Masse mit Weingeist zur Entfernung des schwefelsauren Natrons.

Ammoniaksalz. Dieses Salz stellte man so dar, dass man die concentrirte syrupdicke Lösung der Säure unter eine Glocke mit Ammoniak brachte; schon innerhalb weniger Stunden war die Flüssigkeit von Krystallnadeln fast ganz erstarrt, und überliess man sie noch längere Zeit der Einwirkung des Gases, so erhielt man eine feste krystallinische, fast trockne Masse. Einige Zeit ins Vacuum über Schwefelsäure gebracht, war sie vollkommen trocken geworden, hatte aber auch eine schwach saure Reaction bekommen. Die Zusammensetzung des bei gelinder Wärme getrockneten Ammoniumoxydsalzes war der des auf gleiche Weise getrockneten Kalisalzes vollkommen gleich. $C_8\ H_4\ O_5 + S_2\ O_5 + 3\ N_2\ H_8\ O + 3\ H_2\ O$.

C	18,19	8 =	611,48	18,21
H	6,34	34 =	212,15	6,31
O		11 =	1100,00	
$S_2\ O_5$	75,47	1 =	902,32	75,48
N		6 =	531,12	
	100,00		3357,07	100,00

Barytsalz. Essigsaurer Baryt wird durch die freie Bernsteinunterschwefelsäure gefällt, Chlorbaryum und salpetersaurer Baryt nur durch ihre Salze; in feuchtem Zustande ist dieses Salz in Essigsäure nur in grossem Ueberschuss in der Wärme löslich, freie Salpeter- oder Salzsäure lösen es leicht; einmal getrocknet, löst es sich viel schwieriger, in Essigsäure fast gar nicht mehr.

Das bei 100° getrocknete Salz enthält 3 At. Baryt und 1 At. Wasser, was über 200° nicht ausgetrieben wird = $C_8\ H_4\ O_5 + S_2\ O_5 + 3\ Ba\ O + H_2\ O$.

C	11,376	11,998	8 =	611,485	12,175
H	0,961	0,931	6 =	37,438	0,745
O	12,865	12,149	6 =	600,000	11,951
$S_2\ O_5$	17,980	17,943	1 =	902,320	17,957
Ba O	56,818	56,979	3 =	2870,640	57,162
	100,000	100,000		4021,883	100,000

In überschüssiger Bernsteinunterschwefelsäure löst sich dies Barytsalz, beim Verdampfen unter der Luftpumpe erhält man Krystalle; dieses Salz scheint ein einbasisches zu sein.

Kalksalz. Die Säure löst beim Digeriren mit Marmor in der Kälte diesen leicht auf, doch bleibt die Flüssigkeit sauer, das Salz ist sehr leicht in Wasser löslich, nicht im gewöhnlichen Alkohol, es ist nicht krystallisirbar. In dem bei 100° getrockneten Salz wurde der Kalk als schwefelsaures Salz

bestimmt. Man erhielt 24,6 p. c. Kalk; hieraus berechnet sich ein zweibasisches Kalksalz mit 2 At. Wasser $= C_8 H_4 O_5 + S_2 O_5 + 2 CaO + 2 H_2 O$; die Berechnung giebt 23 9 p. c. Kalk.

Das Bittererdesalz ist nicht krystallisirbar.

Mangan-, Eisen-, Kupfer-, Cobalt- und Nickelsalze werden durch das bernsteinunterschwefelsaure Kalisalz nicht gefällt.

Bleisalze. Wird die saure Flüssigkeit, aus welcher durch Bleiweiss die freie Schwefelsäure entfernt wurde, unmittelbar mit essigsaurem Blei gefällt, so schlägt sich ein Salz mit 3 At. Bleioxyd nieder; versetzt man die saure Flüssigkeit aber zuerst mit Ammoniak, doch so, dass sie noch deutlich sauer reagirt, so erhält man einen Niederschlag, der 4 At. Bleioxyd enthält. Neutralisirt man das dreibasische Kalisalz mit Ammoniak, so dass es sich vollkommen neutral gegen Lackmus zeigt, und fällt dann mit essigsaurem Blei, so reagirt die überstehende Flüssigkeit deutlich sauer. Diese Bleisalze sind in reinem Zustande weiss, zuweilen mit einem Stich ins Gelbe, sie sind nicht in Essigsäure löslich, nur wird dem vierbasischen Salz beim Kochen damit 1 Atom Bleioxyd entzogen, selbst bei einem grossen Ueberschuss von freier Essigsäure löst das Bleisalz sich nicht, besonders wenn es vorher getrocknet war; setzt man dann aber etwas Ammoniak hinzu, so wird die Flüssigkeit vollkommen klar, Ueberschuss von Ammoniak bewirkt dann wieder Fällung des Salzes; freie Salpeter-, Salz- und Bernsteinunterschwefelsäure selbst lösen die Niederschläge ziemlich leicht. Durch Essigs. lässt sich daher beigemengte Bernsteinsäure leicht trennen, da diese Säure das essigsaure Blei nicht fällt.

Das dreibasische an der Luft getrocknete Salz enthält noch 4 Aequiv. Wasser. Es ist $= C_8 H_4 O_5, S_2 O_5 + 3 PbO, H_2 O + 3$ aq.

C	8,683	8	=	611,48	9,164
H	1,259	12	=	74,88	1,122
O	27,745	9	=	900,00	27,014
$S_2 O_5$		1	=	902,32	
PbO	62,313	3	=	4183,50	62,700
	100,000			6672,18	100,000

Bei 100° verliert es 4,9 — 5,3 = 3 At. Wasser.

Das vierbasische Salz enthält im lufttrocknen Zustande noch 4 Atome Wasser; bei 100° verliert es diese sämmtlich (5,54, nach der Rechnung 5,57 p. c.) und verändert sich dann bis 250° nicht weiter. Das bei 100° getrocknete Salz besteht aus:

C	8,090	7,541	8 =	611,48	8,027
H	0,504	0,493	4 =	24,96	0,328
O	18,138	18,256	5 =	500,00	18,422
S_2O_5			1 =	902,32	
Pb O	73,268	73,710	4 =	5578,00	73,233
	100,000	100,000		7616,76	100,000

Silbersalze werden nur durch die mit Ammoniak gesättigte Säure gefällt; der Niederschlag zersetzt sich beim Auswaschen.

Die Bildung der vierbasischen Bernsteinunterschwefelsäure ist ganz analog der Bildung der zweibasischen Benzoëunterschwefelsäure, sobald wir die krystallisirte Bernsteinsäure als eine dreibasische Säure $= C_8 H_6 O_5$, 3 aq betrachten. Es verbindet sich nämlich 1 At. wasserfreie Bernsteinsäure mit 2 At. wasserfreier Schwefelsäure und 1 At. Wasser wird abgeschieden, welches zu den 3 At. basischem Wasser in der Bernsteinsäure tritt; bei Bildung der Benzoëunterschwefelsäure tritt das abgeschiedene Wasseratom zu dem einen schon vorhandenen der Benzoësäure; daher das Produkt im letztern Falle eine zweibasische, im erstern eine vierbasische Säure. *(Ann. der Ch. und Pharm. XXXVIII. S.* 285 — 299.)

Ueber die Aepfelsäure und ihre Salze, von Hagen.

Darstellung der Säure (nach einer von Liebig angegebenen Methode). Der ausgepresste Saft der unreifen Vogelbeeren wurde in einem kupfernen Kessel mit in Wasser so fein als möglich vertheiltem Kalkhydrat versetzt, jedoch stets nur mit so viel, dass die Flüssigkeit noch eine schwach saure Reaction zeigte. Diese wurde alsdann mehrere Stunden hindurch in stetem Sieden erhalten, wobei sich mit den Wasserdämpfen die Augen stark reizende aromatische Dämpfe entwickelten. Während des Siedens schlägt sich fast weisser neutraler äpfelsaurer Kalk als ein sandiges Pulver nieder, den man sogleich mit einem kupfernen Löffel herausnimmt. Schlägt sich bei weiterem Sieden nichts mehr nieder, so lässt man das Ganze erkalten, wobei sich noch eine kleine Menge dieser Verbindung absetzt. Neutralisirt man den Vogelbeersaft beim Beginn der Operation vollständig mit Kalk, so wird mit dem Kalksalze aller Farbstoff der Beeren mit ausgefällt, wodurch dasselbe eine dunkelbraune Farbe erhält und von dem es schwierig vollkommen zu trennen ist. Der so erhaltene neutrale äpfelsaure Kalk wird mit kaltem W. vollkommen ausgewaschen und dann in erwärmte, sehr verdünnte Salpeters. (1 Theil Säure auf 10 Theile Wasser) getragen, so lange diese noch etwas davon zu lösen vermag, worauf das Ganze filtrirt und zum Erkalten hinge-

stellt wird. Es krystallisirt dann saurer äpfelsaurer Kalk, der in siedendem Wasser leicht, in kaltem Wasser jedoch sehr schwer löslich ist, in fast farblosen Krystallen heraus, die bei nochmaligem Umkrystallisiren vollkommen farblos werden. Aus diesen wird durch Fällung mit essigsaurem Bleioxyd äpfelsaures Bleioxyd dargestellt, das, nachdem es mit kaltem Wasser vollkommen ausgewaschen ist, in Wasser vertheilt und zuerst in der Kälte, zuletzt aber in der Wärme, durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt wird. Die Aepfelsäurelösung wird dann von dem Schwefelblei abfiltrirt und anfangs über freiem Feuer, nachher im Wasserbade bis zur Consistenz eines Syrups abgedampft, der sich nach längerem Stehen in eine feste, krystallinische Masse, die reine Aepfelsäure ist, verwandelt.

Das Verhalten der Aepfelsäure gegen die kohlensauren Erden und Basen zeichnet sie vor allen übrigen Säuren aus. Es gelingt nicht eine Auflösung von Aepfelsäure, ganz gleich ob dieselbe concentrirt oder verdünnt, warm oder kalt ist, mit irgend einer kohlensauren Erde, mit Ausnahme der kohlensauren Magnesia, so zu sättigen, dass sie nicht mehr sauer reagirt. Eben so auffallend wie dieses ist ihre Fähigkeit mit einer Reihe von Basen, zwei neutrale Salze zu bilden, von denen das eine bei 100° getrocknet wasserfrei wird, während das andere bei dieser Temperatur noch Wasser mit der grössten Hartnäckigkeit zurückhält. Im Uebrigen verhält sich die Aepfelsäure gegen Basen wie eine mehrbasische Säure, und wie sich aus der folgenden Untersuchung ergiebt, als eine zweibasische. Es muss daher das bis jetzt angenommene Atomgewicht derselben = 730,69 verdoppelt werden, wofür hauptsächlich die sauren Salze, die sie mit der Magnesia und den mit der Magnesia isomorphen Metalloxyden, als Kalkerde, Zinkoxyd und Kupferoxyd bildet, sprechen, und ausserdem noch ein neutrales Kalk-, und Zinkoxydsalz, deren Zusammensetzung mit dem bis jetzt angenommenen Atomgewicht nicht in Einklang zu bringen ist.

Ein äpfelsaures Salz, was, wie das Seignettesalz, Kali und Natron als Basis enthält, das auch für die Constitution der Aepfelsäure entscheidend gewesen wäre, konnte seiner grossen Löslichkeit wegen nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden, obwohl eine Auflösung dieses Salzes, in sehr gelinder Wärme abgedampft, Spuren von Krystallbildung zeigte.

Neutraler äpfelsaurer Kalk. *a*) $\overline{M}$, 2 Ca O. Schlägt sich bei Sättigung einer Aepfelsäurelösung mit Kalk oder Kreide als körniges, sehr schwerlösliches Pulver nieder; auch bei längerem Sieden des sauren Salzes. Enthält 32,188 Kalk (Rechnung 32,76).

b) $\overline{M}$, 2 Ca O, 5 aq. Krystallisirt, wenn man sauren äpfelsauren Kalk mit einem kohlensauren Alkali sättigt und bei gelinder Wärme abdampft. Die harten, glänzenden Krystalle enthalten im lufttrocknen Zustande 26,113

Kalk (Rechnung 26,03), werden bei 100° porcellanartig, indem sie 1 Aeq. Wasser abgeben (sie enthalten dann noch 37,35 Kalk), bei 150° endlich werden sie völlig wasserfrei.

Saurer äpfelsaurer Kalk. $\overline{M}$, Ca O, H_2 O + 6 aq. Wenn man das neutrale Salz in verdünnter Salpetersäure bei gelinder Wärme auflöst und erkalten lässt, so kryst. das saure Salz in 2 und 2 gliedrigen Octaëdern mit gerade angesetzter Endfläche und der Randkante parallel gestreiften Octaëderflächen. Bei 100° giebt es Wasser ab und wird zähe und fadenziehend, daher das Krystallwasser nicht ganz genau bestimmt werden kann. Das Salz enthält 13,560 — 13,922 Kalk (Rechnung 13,67); was mit Braconnots Analyse stimmt. 8 aq, wie Richardson und Merzdorff konnte der Verf. nie finden.

Neutrale äpfelsaure Magnesia. *a*) $\overline{M}$, 2 Mg O + 10 aq. Kocht man verdünnte Aepfelsäure mit Magnesia und verdampft die neutrale Flüssigkeit zur Krystallhaut, so setzen sich Krystalle ab, welche lufttrocken 16,7 Mg O (Rechnung 16,66) enthalten. Bei 100° geben sie jedoch 8 aq ab und enthalten dann nur noch 23,39 Mg O (Rechnung 23,45), sind also $\overline{M}$, 2 Mg O + 2 aq.*

b) $\overline{M}$, 2 Mg O; wird aus einer conc. Lösung des vorigen durch Alkohol in dicken weissen Flocken gefällt, die in der Wärme zu einer fadenziehenden Masse werden. Mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet enthält das Salz 26,95 Mg O (Rechnung 26,12).

Saure äpfelsaure Magnesia. $\overline{M}$, Mg O, H_2 O + 3 aq. Sättigt man Aepfelsäure zur Hälfte mit kohlensaurer Magnesia und dampft ab, so erhält man schöne flache Säulen eines Salzes, welches 11,95 Mg O enthält, bei 100° aber 2 aq. abgiebt und dann 13,294 Mg O liefert (Rechnung 13,285).

Neutrales äpfelsaures Zinkoxyd. *a*) $\overline{M}$, 2 Zn O, + 6 aq (bei 100° $\overline{M}$, 2 Zn O). Wenn man Aepfelsäure bei nicht über 30° mit kohlensaurem Zinkoxyd digerirt und die Lösung hinstellt, so erhält man kleine glänzende Krystalle. Lufttrocken enthalten dieselben 32,17 Zn O (Rechnung 32,03); bei 100° geben sie alles Wasser ab und enthalten dann 40,8 Zn O (Rechnung 40,74).**

b) $\overline{M}$, 2 Zn O 6 aq (bei 100° $\overline{M}$, 2 Zn O + aq). Sättigt man dagegen Aepfelsäure in der Wärme mit kohlensaurem Zinkoxyd, filtrirt das sich beim Erkalten abscheidende basische Salz ab und dampft ab, so erhält man Krystalle von anderer Form, wie die vorhergehenden, die zwar lufttrocken

---

* Von Liebig mit gleichem Resultate analysirt.

** Von Liebig bereits analysirt.

ebenfalls 32,15 Zn O enthalten, aber bei 100° 1 Aeq. Wasser noch hartnäckig zurückhalten, indem sie dann 38,23 — 38,5 Zn O (Rechnung 39,0) liefern.

Saures äpfelsaures Zinkoxyd, $\overline{M}$, Zn O, H_2 O + 2 aq, erhält man durch Auflösung des neutralen Salzes in einem grossen Ueberschusse von Aepfelsäure. Es enthält 21,34 Zn O (Rechnung 21,86), wie auch BRACONNOT schon fand.

Basisch äpfelsaures Zinkoxyd. Kocht man Aepfelsäure längere Zeit mit einem Ueberschuss von kohlens. Zinkoxyd, so erstarrt die Auflösung beim Erkalten gallertartig. In Wasser zertheilt und anhaltend gekocht giebt die Masse ein sandiges Pulver, welches bei 100° getrocknet 44,7 — 44,1 Zn O enthält. Bei 200° giebt es 4 aq ab und enthält dann 49,03 Zn O. Die Elementaranalyse gab bei dem ersten Salze 19,19 — 19,24 C und 2,52 — 2,69 H, bei dem zweiten dagegen 21,857 C und 1,879 — 1,795 H. Das bei 200° getrocknete Salz enthält offenbar schon Fumarsäure, denn, wenn man es mit kochendem Wasser auszieht, die Lösung fast zur Trockne abdampft und mit etwas Salpetersäure versetzt, so krystallisirt Fumarsäure heraus. — Hiernach würde wohl dem bei 200° getrockneten Salze die Formel C_8 H_8 O_8, 3 Zn O + C_4 H_2 O_3, Zn O, welche 22,412 C, 1,525 H und 49,185 Zn O erfordert, entsprechen, und dem bei 100° getrockneten Salze, obgleich sich darin keine Fumarsäure nachweisen liess, vielleicht die Formel C_8 H_8 O_8, 3 Zn O + C_4 H_2 O_3, Zn O + 4 aq.

Saures äpfelsaures Kupferoxyd, $\overline{M}$, Cu O, H_2 O + 2 aq; bringt man fein zertheiltes, auf nassem Wege dargestelltes Kupferoxyd mit Aepfelsäurelösung in der Kälte in Berührung und dampft die erhaltene blaue Lösung bei 30 — 40° ab, so erhält man prächtige smalteblaue Krystalle, welche 21,521 Cu O (Rechnung 21,60) enthalten. Bei 100° verlieren dieselben 2 aq (9,994 p. c.) und enthalten dann noch 23,929 Cu O, 29,226 C, 3,028 H; die Formel C_8 H_8 O_8, Cu O, H_2 O verlangt 23,95 Cu O, 29,55 C, 3,02 H.

Aepfelsaures Silberoxyd, $\overline{M}$, 2 Ag O, enthält 66,34 Ag O, wie auch LIEBIG fand. Ein saures oder basisches Salz wurde nicht erhalten.

Aepfelsaurer Baryt, $\overline{M}$, 2 Ba O, + 2 aq, wird in krystallinischen Schuppen gewonnen, wenn man Aepfelsäure mit Barytwasser sättigt und die Lösung bei gelinder Wärme abdampft. Lufttrocken enthält er 52,6 — 53,2 Ba O (Rechnung 53,16), bei 30° verliert er die Hälfte, bei 100° alles W. Im letzten Zustande enthält er 56,65 (Rechnung 56,7) Ba O. Das wasserfreie Salz schlägt sich auch beim Kochen einer Auflösung des wasserhaltigen nieder.

Aepfelsaurer Strontian, $\overline{M}$, 2 Sr O + 3 aq, wird in warzen-

förmigen Massen erhalten durch Sättigung von Aepfelsäure mit kohlensaurem Strontian und Abdampfen. Enthält lufttrocken 41,174 Sr O (Rechnung 41,85), giebt bei 100° nur ein Atom Wasser ab und enthält dann 44,13 — 44,07 Sr O (Rechnung 43,43).

Fumarsäureäther. Leitet man durch eine Lösung von Aepfelsäure in absolutem Alkohol Salzsäuregas bis zur Sättigung und destillirt dann, so geht erst Salzsäureäther und später Fumarsäureäther über; es bleibt nur wenig Kohle zurück. Der Fumarsäureäther ist schwerer als Wasser und riecht angenehm nach Früchten; er ist etwas in Wasser löslich. Durch Kali wird er in Alkohol und fumars. Kali zerlegt. Er besteht aus:

C	55,803	8 =	611,48	56,29
H	6,971	12 =	74,87	6,89
O	37,226	4 =	400,00	36,82
	100,000		1086,35	100,00

Ganz derselbe Aether wird erhalten, wenn man Fumarsäure statt Aepfels. nimmt. Kocht man Aepfelsäure mit absolutem Alkohol, so bildet sich kein Aether, auch durch Kochen von Aepfelsäure mit rauchender Salzsäure keine Fumarsäure. — Uebergiesst man Fumarsäureäther mit seinem mehrfachen Volumen Ammoniak und lässt beide in der Kälte stehen, so setzen sich glänzend weisse Schuppen von Fumaramid ab. Dieselben sind in kaltem Wasser und absolutem Alkohol unlöslich, in siedendem Wasser löslich. Durch lange Berührung mit Wasser wird fumarsaures Ammoniak gebildet, ätzende Alkalien entwickeln Ammoniak, Säuren scheiden Fumarsäure ab; durch trockne Destillation erhält man Ammoniak, Kohle und ein krystallinisches Sublimat (Maleinsäure ?). Das Fumaramid besteht aus:

C	42,37	4 =	305,74	42,46
H	5,33	6 =	37,44	5,19
N	24,53	2 =	177,04	24,59
O	27,77	2 =	200,00	27,76
	100,00		720,22	100,00

Zersetzung der äpfelsauren Salze in der Wärme. Bei 250 — 300° verwandeln sich alle äpfelsauren Salze mit alkalischer oder erdiger Basis in Fumarsäure; dabei geht blos Wasser fort. Man weist die Fumarsäure im Produkte nach, indem man es in wenig siedendem Wasser vertheilt und in einem Ueberschusse von Salpetersäure auflöst, beim Erkalten krystallisirt die Säure. Die Analysen der so gewonnenen Fumarsäure und ihres Silbersalzes gaben Resultate, die ganz mit den von Pelouze gewonnenen übereinstimmten.

Die Fumarsäure steht jedoch zur Aepfelsäure keineswegs in einem ähnlichen Verhältnisse, wie die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure

unter einander. Man kann eine bei 100° gesättigte Auflösung von Fumarsäure in Wasser 8 Tage lang kochen, ohne dass sie sich im geringsten verändert; eben so wenig tritt eine Veränderung ein, wenn man eine bei 100° gesättigte Auflösung von Fumarsäure in eine Glasröhre einschmilzt und dann einer Temperatur von 250°, d. h. einem Drucke von mehr als 15 Atmosphären aussetzt. *(Ann. der Chem. und Pharm. XXXVIII. S.* 257 — 278.)

Ueber die Pseudo-Essigsäure, von Nöllner.

Die Bildung dieser, bisher für Essigsäure gehaltenen Säure geschieht ohne Zweifel durch Zersetzung der Weinsäure mittels Gährung, denn man erhält sie entweder durch Gährung einer Weinsteinmutterlauge, welche vielen weinsteinsauren Kalk, neben mehrern andern auch Spuren salpetersaurer Salze enthielt, oder man neutralisirt rohen Weinstein, sogenannten Weinsteinfluss, der gegen 20 p. c. hefige Theile noch enthält, mit Aetzkalk, zersetzt das entstandene neutrale weinsaure Kali durch Kochen mit Gyps, wäscht das schwefelsaure Kali aus, überlässt den feuchten weinsauren Kalk in heissen Sommertagen der Gährung und destillirt zuletzt mit Schwefelsäure. Während der Gährung sowohl, als besonders zuletzt beim Zusatz der Schwefelsäure, wird eine bedeutende Menge Kohlensäure entwickelt.

Lässt man gereinigten oder auch rohen Weinstein für sich durch Gährung zersetzen, so erhält man immer nur Essigsäure und keine Spur der neuen Säure, wie überhaupt nie eine gleichzeitige Bildung von reiner mit Pseudo-Essigsäure beobachtet wurde.

Unter keinen Verhältnissen gelang es, kleine Mengen im Winter in einer geheizten Stube darzustellen, vermuthlich wegen des dabei zu häufig vorkommenden Temperaturwechsels.

Die concentrirte Säure, durch Destillation des möglichst entwässerten Bleisalzes mit concentrirter Schwefelsäure im Oelbade erhalten, stellt eine vollkommen farblose Flüssigkeit dar, die bei dieser Concentration dem Geruch nach kaum von Essigsäure zu unterscheiden ist; wird sie aber mit Wasser verdünnt, so tritt der ganz eigenthümliche, entfernt mit dem von sauer gewordener Stärke, Menschenschweiss und Schweizerkäse zu vergleichende, höchst widerliche Geruch hervor, der, auf die Hand und in ein Zimmer gebracht, sehr lange und stark daran haftet.

Mit einigen Basen bildet sie Salze, welche den essigsauren so ähnlich sind, dass sie nur durch ihre verschiedene, weit geringere Sättigungscapacität darin erkannt wird. Ihre Verbindungen mit Blei, Magnesia und Natron dagegen sind eigenthümlich.

Fast alle Verbindungen haben die Eigenschaft, in kleinen trocknen Stückchen auf Wasser geworfen, ähnlich dem Campher eine äusserst lebhafte rotirende Bewegung zu zeigen, die aber beim Blei- und Barytsalz durch die Gegenwart der geringsten Menge Kohlensäure oder Schwefelsäure verhindert wird.

Pseudo-essigsaures Bleioxyd. Neutrales erhält man nur schwierig aus einer sauren Auflösung bei sehr starker Kälte und sehr concentrirter Flüssigkeit in blumenkohlähnlichen Gebilden, an denen selbst unter dem Mikroskop keine bestimmte Form zu erkennen ist. Es enthält nur wenig Wasser, schmilzt in der Hitze, wobei es leicht einen Theil Säure verliert und basisch wird. An sehr feuchter Luft zerfliesst es.

Basisches erhält man durch Kochen des neutralen mit überschüssigem Bleioxyd, schon aus einer mehr verdünnten Auflösung, aber nur bei so niederer Temperatur, dass sie einige Grade des Gefrierpunktes des Wassers nicht übersteigt, wobei es aber dennoch nicht eher als nach 14 Tagen zu krystallisiren beginnt. Man erhält sehr schöne, grosse, regelmässige, vollkommen wasserhelle, quadratische Octaëder, die, noch in der Lauge gesehen, nicht von Alaunkrystallen zu unterscheiden sind. Nimmt man aber einen solchen Krystall aus der Flüssigkeit und berührt ihn, namentlich mit der warmen Hand, so wird er augenblicklich opalisirend, schmilzt und verursacht dabei auf der Hand eine so bedeutende Kälte, dass man es schon auf diese Weise vor allen andern Salzen durch das Gefühl erkennen kann. Bei niederer Temperatur und in luftdicht verschlossenen Gefässen halten sich diese Krystalle lange von etwas opalisirendem Ansehen, in trockner kalter Luft verwittern sie und bei einer nur wenig erhöhten Temperatur, schon unter 15° R., schmelzen sie in ihrem Krystallwasser, wovon sie über 42 p. c. enthalten.

Mit weniger Krystallwasser und etwas veränderter, mehr tafelförmiger Form erhält man dieses basische Salz, wenn man die grossen Krystalle für sich in der Wärme zerfliessen und wieder erkalten lässt, oder die Auflösung stärker eindampft, als nöthig ist, um die schönen Octaëder zu erhalten. Es krystallisirt schon innerhalb 8 Tagen und bedarf dann einer um viele Grade höheren Temperatur, als das vorher erwähnte Salz, um wieder zu schmelzen.

Bringt man eine sehr concentrirte Auflösung des basischen Salzes in sehr starke Kälte, wobei das Salz nicht Zeit genug hat, regelmässige Gestalt anzunehmen, so bilden sich in der Flüssigkeit innerhalb 12 — 24 Stunden halbkugelige, vollkommen durchsichtige Zeltchen, die das Licht in hohem Grade brechen und ausgezeichnete Linsen zu Mikroskopen geben würden, wenn sie luftbeständig wären; wird aber eine solche Linse mit der warmen Hand berührt, überhaupt in eine nur wenig höhere Temperatur gebracht, als

die war, wobei sie gebildet wurde, so zerreisst sie vom Mittelpunkt aus mit einem knisternden Geräusch, ganz dem eines elektrischen Funkens ähnlich. Eine Lichterscheinung fand dabei nicht statt. In Weingeist ist es leicht löslich und krystallisirt daraus schon bald nach dem Erkalten in sehr kleinen sternförmig vereinigten, nadelförmigen Prismen.

Ein dem überbasisch essigsauren Bleisalz entsprechendes Salz erhält man durch Versetzen einer sehr verdünnten kochenden Auflösung des basischen Bleisalzes mit sehr verdünntem wässrigen Ammoniak. Nach dem Erkalten schlägt sich das Salz an den Wandungen des Gefässes als krystallinisches Pulver nieder, welches, unter dem Mikroskop betrachtet, zur einen Hälfte eine wahre Sammlung aller möglichen Abänderungen des Octaëders darbietet, zur andern Hälfte mehr blätterige, sternförmig vereinigte, atlasglänzende Krystalle bildet.

Mit Eisenoxyd bildet das basische Bleisalz ein Doppelsalz, welches in äusserst schönen dunkelrubinrothen, mehr säulenförmigen Krystallen anschiesst, die sich gewöhnlich zu kugelförmigen Haufen vereinigen, während das eisenfreie mehr in einzelnen Krystallen sich ausbildet. In kaltem Wasser löst es sich vollkommen klar ohne Zersetzung auf; wird es aber nur wenig erwärmt, oder gar gekocht, so scheidet sich fast alles Eisenoxyd wieder ab und das Filtrat ist kaum gefärbt, weshalb dieses Doppelsalz auch nur an sehr kühlen Orten erhalten werden kann. Hat es sich indessen in luftdicht verschlossenen Gefässen durch Temperaturerhöhung zerlegt und man überlässt es sich selbst längere Zeit in sehr niederer Temperatur, so löst sich alles ausgeschiedene Eisenoxyd vollkommen wieder auf und man erhält seine rubinrothen Krystalle wieder. Obgleich das Salz sehr intensiv gefärbt erscheint, so enthält es doch nicht mehr als nahe 1 p. c. Eisenoxyd.

Pseudo-essigsaures Natron krystallisirt aus der wässrigen Lösung in kleinen undeutlichen Octaëdern, ist sehr leicht löslich in Wasser und zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an. Dampft man die wässrige Lösung nur wenig weiter ein, als bis zu dem Punkte, wobei sie krystallisirt, so erstarrt das Ganze zu einer talgähnlichen, nicht krystallinischen Masse, die ebenfalls leicht Wasser aus der Luft anzieht. Wird diese dann noch viel weiter verdampft, so krystallisirt das Ganze wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse, die weniger leicht Wasser anzieht und sogar in trockner Luft etwas verwittert. Ohne Zweifel existiren demnach drei bestimmte Verbindungsstufen des Natronsalzes mit Wasser. In Weingeist löst es sich leicht und krystallisirt daraus in mikroskopischen, prismatischen und quadratischen Säulen, die an trockner Luft verwittern.

Pseudo-essigsaure Magnesia krystallisirt leicht aus der concen-

trirten Auflösung in kugelförmigen krystallinischen Haufen. Zieht nur in sehr feuchter Luft Feuchtigkeit an.

Pseudo-essigsaurer Baryt krystallisirt warzenähnlich; unter dem Mikroskop als büschelförmig vereinigte Fäden, ähnlich den Conferven, erscheinend. Luftbeständig.

Pseudo-essigsaures Kupfer. Neutrales, krystallisirt in blaugrünen sechsseitigen Tafeln, die leicht zerfallen. Basisches, ist dem Grünspan ähnlich.

Pseudo-essigsaures Quecksilberoxyd krystallisirt ähnlich dem essigsauren in atlasglänzenden Schuppen, die aber leicht bei gewöhnlicher Temperatur und Einwirkung von Licht die Säure verlieren und roth werden.

Pseudo-essigsaures Silberoxyd ist eine, dem essigsauren ähnliche, schwer lösliche Verbindung, die am Licht augenblicklich schwarz wird. 100 Salz enthalten 61,3 Silberoxyd, 38,7 Pseudoessigsäure.

Das Kalisalz krystallisirt in der Kälte aus einer concentrirten Auflösung in langen, sehr dünnen Tafeln, und verhält sich wie das essigsaure; eben so ist

die Kalkverbindung der essigsauren ganz ähnlich, und

der Pseudo-Essigäther im Geruch und in äusseren Eigenschaften von gewöhnlichem Essigäther nicht zu unterscheiden. *(Ann. der Chem. u. Pharm. XXXVIII. S. 299 — 307.)*

Kleinere Mittheilungen.

Analyse der im Schnee enthaltenen Luft. Bekanntlich ist im Schnee Luft eingeschlossen, welche derselbe erst beim Schmelzen fahren lässt. Saussure und Bischoff fanden in der so entwickelten Luft weniger Sauerstoff, als gewöhnlich. Eben so Boussingault. Daraus ist aber die Annahme Daltons vom Abnehmen des Sauerstoffgehaltes in der Höhe der Atmosphäre nicht bewiesen, denn wenn man nach Boussingault nachher die Luft aus dem durch Schmelzen des Schnees entstandenen Wasser austreibt, so ist sie, wie bekanntlich alle im Wasser aufgelöste Luft, sauerstoffreicher. Jene Erscheinung erklärt sich daher ganz einfach. *(Journ. f. prakt. Chem. XXIII. p. 237 — 243.)*

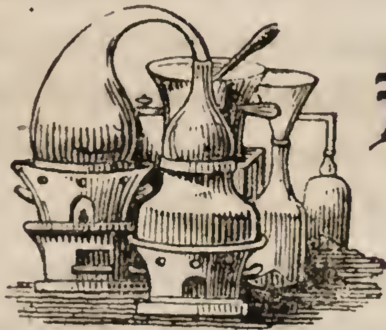
Legirung von Eisen mit Blei nach Biewend. Diese Legirung war durch gleichzeitige Reduction beider Metalle aus einer blei- und eisenreichen Schlacke im Kohlentiegel gebildet, wobei der bei weitem grösste Theil des Bleies verflüchtigt war. Die Verbindung wurde vom Magnet gezogen, war wohl geflossen, hart, spröde, liess sich nur sehr wenig breit schlagen, ohne zu zerspringen, der Bruch war kleinkörnig-blätterig, glänzend, stahlgrau bis zinnweiss. Diese Legirung bestand aus 96,76 Eisen, 3,24 Blei. *(Jour. für pr. Chem. XXIII. p. 252.)*

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu beziehen.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



14. August 1841. №. 35.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Verhalten der Harnsäure zu Alkalien, besonders Lithion, und deren Salzen, von Lipowitz.

Die folgenden Versuche sind besonders insofern interessant, als sie im Lithion das beste Lösungsmittel der Harnsäure nachweisen.

Von einfachem und doppeltkohlensaurem Kali und Natron war ein Theil nöthig, um in 90 Theilen destillirtem Wasser zwei Theile Harnsäure zu lösen. Sollte die Auflösung erfolgen, so musste das Ganze bis zum Siedepunkt erhitzt werden, wobei dann Kohlensäure ausgetrieben wird und ein rein harnsaures Alkali nach dem Erkalten in schneeigen, warzenförmigen Krystallen sich ablagert, welches eine bedeutende Menge Wasser enthält. Getrocknet werden die harnsauren Alkalisalze in Wasser schwer löslich. Am vortheilhaftesten ist es, die Lösung der kohlensauren Alkalien vorher in kochendem Wasser zu bewirken und dann erst die Harnsäure zuzusetzen. Mischt man Harnsäure mit kohlensaurem Kali oder Natron, besonders letzterem, und erhitzt dann erst die Mischung mit Wasser, so wird nur wenig harnsaures Salz gelöst, während der grösste Theil des Salzes in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, und wahrscheinlich eine saure unlöslichere und eine basische löslichere Verbindung sich gebildet hat.

Bei niederer Temperatur wird bedeutend mehr kohlensaures Salz zur Auflösung der Harnsäure erfordert, wobei eine Verbindung von Harnsäure mit kohlensaurem Alkali erfolgen soll, die aber krystallinisch nicht dargestellt werden konnte.

Kocht man eine Auflösung eines neutralen (dieselbe kann auch schwach sauer sein) essigsauren Alkalisalzes, z. B. essigsaures Kali, und setzt eine entsprechende Menge Harnsäure der kochenden Lösung hinzu, so wird dieselbe gelöst und eine starke Reaction freier Essigsäure (war die Salzlösung neutral) tritt auf. Beim Erkalten hingegen wird fast reine Harnsäure ausgeschieden, mit der nur wenig Kali verbunden ist, weshalb die Flüssigkeit auch eine schwache Reaction auf Essigsäure behält.

Ein Theil Borax in 90 Theilen Wasser gelöst, vermag nur wenig mehr als einen Theil Harnsäure zu lösen, die Lösung erfolgt aber, wie schon Böttger gezeigt hat, bei einer niedrigeren Temperatur. Aus der Auflösung krystallisirt beim Erkalten eine sehr gelatinöse Verbindung von Harnsäure mit Natron, welche als ein Hydrat von saurem harnsauren Natron zu betrachten ist. Verbrennt man das ausgepresste und getrocknete harnsaure Natron, so erhält man kohlensaures Natron, welches stark mit Säuren braust und alkalisch reagirt. Die von dem harnsauren Natron getrennte Flüssigkeit lässt, auf Zusatz einer stärkeren Säure, ebenfalls noch Harnsäure fallen.

Eine Boraxlösung mit Boraxsäure versetzt, löst dieselbe Menge Harnsäure und setzt nach dem Erkalten die Harnsäure, an Natron gebunden, vollkommen ab, so dass in der abfiltrirten Flüssigkeit keine Harnsäure durch Zusatz einer anderen Säure abgeschieden werden kann.

Demnach wäre zur Ausziehung der Harnsäure aus harnsauren Secretionen, Boraxlösung nur in der Art zu verwenden, dass die harnsäurehaltige Auflösung noch heiss mit Chlorwasserstoffsäure versetzt würde, um die gelöste Harnsäure rein zu fällen und diese durch heisses Wasser von etwa mit ausgeschiedener Boraxsäure zu befreien.

Wie die Auflöslichkeit in Boraxlösung, verhält sich auch die Löslichkeit der Harnsäure in phosphorsaurem Natron. Ist das phosphorsaure Natron ($2\,NaO + P_2\,O_5 + H_2\,O$), wie es meistens in Apotheken vorkommt, von basischer Natur, so löst es eine nicht unbedeutende Menge Harnsäure beim Siedepunkt der Flüssigkeit auf und setzt beim Erkalten einen voluminösen krystallinischen Niederschlag von Harnsäure mit Natron ab; die Flüssigkeit wird sauer und lässt auf Zusatz von Salzsäure gleichfalls noch Harnsäure fallen. Eine saure Auflösung des phosphorsauren Natrons löst weniger Harnsäure auf und verhält sich wie eine saure Boraxlösung zur Harnsäure.

Kohlensaures Lithion, welches für sich schwer in kochendem Wasser löslich ist und über 200 Theile davon erfordert, wird von der Harnsäure, wenn dieselbe sich gleichfalls in der Flüssigkeit suspendirt befindet, beim Erwärmen bis zur Temperatur der Blutwärme sehr leicht gelöst.

Ein Theil kohlensaures Lithion und ein Theil Harnsäure lösen sich leicht in 90 Theilen Wasser, bei einer Temperatur von einigen 40° R., vollkommen klar auf, und bleiben auch nach dem Erkalten gelöst. Bis zum Siedpunkt erhitzt, löst ein Theil Lithion in 90 Theilen Wasser fast vier Theile Harnsäure unter starker Kohlensäureentwicklung auf; erkaltet gesteht diese Auflösung zu einer gelatinösen Masse, welche sich beim Erwärmen sehr leicht wieder auflöst.

Eine gesättigte Auflösung von kohlensaurem Lithion mit der grössten Menge Harnsäure giebt, in gelinder Wärme verdampft, ein weisses körniges krystallinisches Salz von harnsaurem Lithion, welches keine Spur von Kohlensäure enthält. Das harnsaure Lithion löst sich, wenn dasselbe nicht zu stark ausgetrocknet, bei einer Temperatur von 40° R. in 60 Theilen Wasser leicht auf, und scheidet sich beim Erkalten nicht ab.

Kaustisches Lithion löst ungefähr 6 Theile Harnsäure auf, und stellt ein gleiches, wie das durch Zersetzung des kohlensauren Lithions gewonnenes Salz dar.

Das harnsaure Lithion, vollkommen getrocknet bei erhöhter Temperatur, verliert im Verhältniss wie die übrigen alkalischen harnsauren Salze, seine leichte Löslichkeit, bleibt aber von den bekannten harnsauren Salzen das löslichste.

In 100 harnsaurem Lithion sind 14,4 Lithion und 85,54 Harnsäure enthalten.

Aus gereinigten Schlangenexcrementen wird mit einer kohlensaures Lithion enthaltenden Flüssigkeit sehr leicht die Harnsäure unter Zurücklassung der geringen Unreinigkeiten gelöst, und natürlich in einer bedeutend grösseren Menge als Kali, Natron oder Boraxlösung es vermögen.

Aus einem Harnstein, der aus phosphorsaurer Ammoniak-, Talk- und Kalkerde zusammengesetzt war und in 100 41,01 verbrennbare Substanz enthielt, welcher zwar mit Salpetersäure die bekannte charakteristische Harnsäurereaction zeigte, sich aber in verdünnter Chlorwasserstoffsäure fast vollkommen löste und nur eine schwach opalisirende Flüssigkeit zeigte, konnte durch Kochen mit Kalilauge, wegen der geringen Menge der Harnsäure, dieselbe nicht nachgewiesen werden. Ein Theil des Harnsteins aber mit kohlensaurem Lithion fein zerrieben und mit Wasser gekocht, gab nach dem Filtriren auf Zusatz von wenig Chlorwasserstoffsäure einen deutlichen Niederschlag, der sich als reine Harnsäure erwies.

Durch die grosse Verwandtschaft, welche die Harnsäure zum Lithion zeigte, wurde der Verf. veranlasst, selbst Mineralverbindungen, die Lithion enthielten, damit zu behandeln, und war nicht wenig überrascht, dass Harn-

säure beim Kochen aus Lepidolith und Spodumen deutliche Mengen von Lithion auszog.

Die beobachtete Löslichkeit der Harnsäure in einer gährungsfähigen Zuckerlösung ist so unbedeutend, dass sich auf den thierischen Organismus daraus kaum eine Wirkung erwarten lässt.

Nicht unbedeutend dagegen ist die Auflöslichkeit der Harnsäure in nicht gährungsfähigen Zuckerlösungen, besonders in einer mässig verdünnten und erwärmten Auflösung von Oelsüsszucker, woraus aber beim Erkalten der grösste Theil der Harnsäure sich wieder absetzt. Mannazucker löst ebenfalls einen Theil Harnsäure, jedoch in nicht so grosser Menge, als es das Glycerin vermag; vielleicht dürfte daher die Manna als Versuchsanwendung der medicinischen Praxis zu empfehlen sein. *(Ann. der Chem. und Pharm. XXXVII. p.* 348 — 355.)

C. Völckel über die Verbindungen des Cyans mit Schwefelwasserstoff.

Cyan und Schwefelwasserstoff geben bekanntlich mit einander zwei Verbindungen, eine gelbe, durch Gay-Lussac untersuchte, und eine rothe, von Wöhler entdeckte, von Wöhler und Liebig analysirte.

Leitet man die beiden Gase zu gleicher Zeit in Alkohol, und zwar so, dass das Cyangas im Ueberschuss vorhanden ist, so nimmt der Alkohol allmählig eine gelbe Farbe an, und nach seinem Verdunsten erhält man den gelben Körper in einer strahligen Krystallisation. Es bildet sich hierbei nichts Anderes, man erhält keine Spur von der rothen Verbindung. Ist dagegen das Schwefelwasserstoffgas im Ueberschuss, so geht die anfängliche rothe Farbe des Alkohols bald in eine lebhafte gelbrothe über, und es scheidet sich der rothe Körper in kleinen Krystallen aus. Offenbar bildet er sich aus dem gelben, der zuerst entsteht. Aber dieser Uebergang scheint nicht momentan zu geschehen, daher es auch nöthig ist, in die Flüssigkeit noch eine Zeit lang Schwefelwasserstoffgas zu leiten, nachdem man die Einleitung des Cyangases bereits unterbrochen hat. Man erhält dann nur den rothen Körper und keine Spur von dem gelben. Versäumt man dieses, so erhält man beide zusammen. Das Verhalten ist dasselbe, wenn man Wasser statt Alkohol anwendet, nur ist hierbei der Verlauf weniger deutlich zu beobachten; da alsdann der gelbe Körper bald für sich eine Zersetzung zu erleiden anfängt und sich an die Wände des Gefässes eine braune Substanz absetzt. Auch ist dann ein viel längeres Hindurchleiten von Schwefelwasserstoff erforderlich. Von der beigemengten braunen Substanz kann übrigens der rothe Körper durch Auflösen in heissem Alkohol, Behandeln mit Thierkohle und

Krystallisiren leicht gereinigt werden. War er in Alkohol gebildet, so muss er ebenfalls umkrystallisirt werden, weil ihm anfänglich eine Spur Schwefeläthyl oder Mercaptan hartnäckig anhängt.

1) Die rothe Verbindung ist ihren Eigenschaften nach durch WÖHLER bekannt. Die Analysen zeigten, dass dieselbe sauerstofffrei sei:

C	20,366	19,939	2	20,19
N			2	23,38
H	3,479	3,452	4	3,30
S	53,312		2	53,13
				100,00

Die dem chromsauren Blei sehr ähnliche gelbe Bleiverbindung erhält man am besten, wenn man eine kalte alkoholische Lösung des rothen Körpers mit essigsaurem Blei (nicht im Ueberschuss) fällt und im Vacuo trocknet. Sie besteht aus:

C	7,26	7,53	2	7,49
N	8,41	8,71	2	8,64
H	0,72	0,74	2	0,61
S			2	19,73
Pb	64,24		1	63,53
				100,00

Kocht man diese Bleiverbindung mit Wasser, so verwandelt sie sich in Schwefelblei, es entwickelt sich Cyangas, und in dem Wasser findet man den rothen und den gelben Körper. Indem sich das Schwefelblei von der Verbindung C_2 N_2 H_2 S trennt, zerlegt sich diese sogleich und von 5 At. derselben $= C_{10}$ N_{10} H_{10} S_5 entstehen 2 Aeq. Cyan $= C_4$ N_4 und 1 At. von dem rothen und 1 At. von dem gelben Körper $= C_2$ N_2 H_4 S_2 und C_4 N_4 H_6 S_3. Dieselbe Zersetzung findet mit Silber bei gewöhnlicher Temperatur statt. Vermischt man eine Auflösung des rothen Körpers mit salpetersaurem Silber, so fällt sogleich, unter Entwicklung von Cyangas, schwarzes Schwefelsilber nieder.

In kalter Kalilauge löst sich der rothe Körper auf und Säuren scheiden ihn wieder ab, zum Beweis, dass auch die Verbindung C_2 N_2 H_2 S + KS wenigstens in Auflösung existirt. Kocht man ihn aber mit concentrirter Kalilauge, so wird er bekanntlich in Schwefelcyankalium, Cyankalium und Schwefelkalium verwandelt. Ganz anders verhält sich eine verdünnte Kalilauge. Kocht man ihn damit, so erhält man Ammoniak, oxalsaures Kali und Schwefelkalium, und es wird keine Spur Schwefelcyankalium gebildet. In dem ersteren Fall wird also aller Wasserstoff von 2 At. des Körpers mit dem Sauerstoff von 4 At. Kali als Wasser abgeschieden, in dem andern Fall zersetzt sich 1 Atom des Körpers mit 2 At. Kali und 1 At.

Wasser, und bildet 2 At. Schwefelkalium, 1 At. oxalsaures Kali und 1 Aeq. Ammoniak.

Dieses letztere Verhalten erinnert sogleich an das des Oxamids, und vergleicht man die Zusammensetzung beider Körper mit einander, so findet man, dass sie in der That einerlei Zusammensetzungsweise haben, dass der rothe Körper das Oxamid ist, worin die zwei Sauerstoffatome durch Schwefeläquivalente vertreten sind. Von Ammoniak wird er nicht verändert, weder vom liquiden, noch vom trocknen, was auffallend genug ist. Schweflige Säure ist ohne Wirkung darauf und selbst von Chlorgas wird er bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt. Beim Erwärmen darin wird er zerstört, unter Bildung von Chlorschwefel. Durch Kochen seiner Auflösung mit Quecksilberoxyd wird er nicht verändert.

Trocknes Chlorwasserstoffsäuregas ist selbst bei 100° ohne Wirkung darauf. Kocht man ihn aber mit verdünnter Salzsäure, so wird er in Schwefelwasserstoff, Oxalsäure und Ammoniak verwandelt, also ebenfalls ganz analog dem Verhalten des Oxamids.

2) Die gelbe Verbindung bildet sich leicht in beliebiger Menge, wenn man die beiden Gase zusammen in Alkohol leitet, so dass stets das Cyangas in kleinem Ueberschuss vorhanden ist. Aber sie ist so leicht zersetzbar, dass es nicht gelang, davon solche Quantitäten in reinem Zustande zu erhalten, um sie genau untersuchen zu können. Lässt man den Alkohol verdunsten, sei es in der Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur, so zersetzt sie sich fast gänzlich und verwandelt sich in eine braune schwefelhaltige Substanz. In ihrer Auflösung verhält sie sich sehr ähnlich der rothen Verbindung, nur wird sie durch basische Oxyde noch viel leichter zersetzt. Mit kaustischem Kali verhält sie sich vollkommen wie die rothe Verbindung. Mit Silberauflösung giebt sie sogleich Schwefelsilber und Cyangas. Sie wird aber selbst nicht von basischem essigsauren Bleioxyd gefällt. Mit essigs. Kupferoxyd giebt sie einen braungelben Niederschlag, der sich jedoch rasch zersetzt. Ihre Zusammensetzung ist von GAY-LUSSAC durch Beobachtung der Gasvolumen, die sich einander condensiren, bestimmt worden. Nach ihm besteht sie aus 2 Vol. Cyangas und 3 Vol. Schwefelwasserstoffgas, sie ist also $= C_4\ N_4\ H_6\ S_3$. Nimmt man an, dass sie von analoger Natur sei, wie die rothe, so kann sie als $2\ C_2\ N_2\ H_2\ S + H_2\ S$ betrachtet werden. *(Ann. der Chem. und Pharm. XXXVIII. S. 314 — 320.)*

Ueber die Quecksilberoxydulsalze, von H. ROSE.

Da die Alkalien nicht allein die stärksten Basen sind, sondern auch den Sauerstoff am festesten halten, so scheinen beide Eigenschaften in Bezie-

hung zu stehen. Eine solche Beziehung wird indessen bei den Metalloxyden bekanntlich gar nicht wahrgenommen. Die Stärke der basischen Eigenschaft hängt vielmehr von der Zahl der Sauerstoffatome ab; je geringer diese, desto basischer das Oxyd. Die neuern Beobachtungen lassen kaum einen Zweifel, dass Silberoxyd, Kali und Natron = R_2 O sind. Dann würden Kupferoxydul und Quecksilberoxydul aber starke Ausnahmen bilden, da sie für sehr schwache Basen gelten; man nimmt bekanntlich an, dass das Quecksilberoxydul selbst durch Wasser z. Th. aus seinen Salzen abgeschieden werde. Diese Zersetzung ist sonst nur bei sehr schwachen Basen beobachtet worden. In der That beruht aber auch jene Annahme von der Zersetzung der Quecksilberoxydulsalze durch Wasser auf einer Täuschung.

Der Verf. hat eine Reihe von Quecksilberoxydulsalzen hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Wasser untersucht, und gefunden, dass bei ihnen die Zersetzung durch Wasser von ganz anderer Art ist, als die, welche bei den Quecksilberoxyd-, den Wismuthoxyd- und den Antimonoxydsalzen stattfindet.

Man weiss schon seit sehr langer Zeit, dass das Kupferoxydul und das Quecksilberoxydul die Eigenschaft haben, durch Einfluss von vielen Reagentien in Metall und in ein höheres Oxyd zu zerfallen. Diese Eigenschaft, so wie die, durch den Sauerstoff der Luft höher oxydirt werden zu können, welche mit der als Base aufzutreten in gar keinem Zusammenhange zu stehen scheinen, sind es, da diese Oxydule dieselben auch in ihren Salzen behalten, durch welche Erscheinungen hervorgebracht werden, die zu dem Irrthum geführt haben, dass die Quecksilberoxydulsalze durch Wasser, wie die Salze schwacher Basen, zersetzt werden.

Es ist eine alte Bemerkung von Mollerat und Bischof, dass bei der Bereitung des Kupfervitriols, vermittels Röstung des Kupfers mit Schwefel und Auslaugung der calcinirten Masse mit Wasser, neben schwefelsaurem Kupferoxyd auch schwefelsaures Kupferoxydul aufgelöst wurde, welches letztere sich langsam in der Auflösung in schwefelsaures Kupferoxyd und in metallisches Kupfer zersetzt, von welchem in den Kupfervitriolwerken sehr bedeutende zusammenhängende Massen erhalten werden können.

Eine ähnliche Zersetzung, wie beim schwefelsauren Kupferoxydul, findet bei allen Quecksilberoxydulsalzen, nur in einem verschiedenen Grade, statt.

S a l p e t e r s a u r e s Q u e c k s i l b e r o x y d u l. Wird dasselbe durch Behandlung von Quecksilber mit Salpetersäure in der Kälte erhalten, mit wenigem kalten Wasser von der anhängenden freien Säure abgewaschen und mit Wasser gekocht, so wird es schmutzig gelb, und beim ferneren Kochen mit reinem Wasser schwarz. In dem Rückstande kann man mit unbewaffnetem Auge eine bedeutende Menge Quecksilberkugeln wahrnehmen, welche die schwarze Farbe hervorbringen. Wird aus der abgegossenen filtrirten Auf-

lösung der Quecksilberoxydulgehalt durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure gefällt, so kann in der vom Quecksilberchlorür abfiltrirten Flüssigkeit, vermittels Schwefelwasserstoffwasser, nur eine geringe Spur von aufgelöstem Oxyde bemerkt werden. Wird indessen der schmutzig gelbe Rückstand mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, so zeigt sich in der filtrirten Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser ein sehr bedeutender Gehalt von Oxyd, oder vielmehr von Chlorid.

Durch vieles kaltes Wasser wird das salpetersaure Quecksilberoxydul auf dieselbe Weise wie durch kochendes Wasser, nur ungleich langsamer, zersetzt.

Das Wasser zersetzt also das salpetersaure Quecksilberoxydul in Metall und in salpetersaures Oxyd. Aber es ist bekannt, dass aus dem salpeters. Quecksilberoxyde durch Wasser endlich ganz das Oxyd abgeschieden werden kann. Durch die Behandlung mit Wasser bleibt also metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd nebst unzersetztem salpetersauren Quecksilberoxydul unaufgelöst.

Schneller noch wird das basische salpetersaure Quecksilberoxydul, wie man es durch längeres Kochen von Salpetersäure mit überschüssigem Quecksilber erhält, durch Kochen mit Wasser zersetzt. Durch dieses bekommt man durch Kochen mit Wasser oft sehr grosse Quecksilberkugeln, welche man von dem erhaltenen Oxyde und dem unzersetzten Salze abgiessen kann.

Ist das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul durch Kochen mit W. zersetzt worden, und man concentrirt die filtrirte Flüssigkeit, welche sehr wenig oder fast kein Oxyd enthält, durch Kochen, so scheidet sich dadurch ein Salz von citrongelber Farbe in sehr kleinen, glänzenden, krystallinischen Schüppchen ab, welches, wenn man es absondert und mit vielem Wasser kocht, sich schwärzt und von Neuem zersetzt wird.

Nach Kane ist dieses gelbe Salz ein basisch salpetersaures Quecksilberoxydul. Es ist indessen ein Doppelsalz, welches Quecksilberoxyd und -Oxydul enthält. Durch Reiben mit Chlornatrium und Wasser wird es schwerer zersetzt als andere Quecksilberoxydulsalze. Mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bildet es in der Kälte sehr langsam Quecksilberchlorür, löst sich endlich aber ganz darin auf. Durch warme Chlorwasserstoffsäure wird es bald aufgelöst. Ammoniak färbt das Salz schwarz; eben so verdünntes Barytwasser. Giesst man in letztem Falle die Flüssigkeit von dem schwarzen Rückstande ab und behandelt denselben mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so verwandelt sie denselben in Quecksilberchlorür. Wird darauf die davon abfiltrirte Säure mit Schwefelwasserstoff geprüft, so zeigt sie einen bedeutenden Gehalt von Oxyd.

Schwefelsaures Quecksilberoxydul. Das Salz wurde durch Zusammenreiben von schwefelsaurem Natron mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Behandlung des Gemenges mit kaltem Wasser erhalten. Das sehr schwer lösliche Salz wird durch Waschen mit kaltem Wasser nicht verändert, es behält eine weisse Farbe. Mit vielem Wasser gekocht, wird es schwach schmutzig gelblich. Die Auflösung enthält unzersetztes Oxydulsalz; wird daraus der Oxydulgehalt durch Chlorwasserstoffsäure gefällt, so kann in der vom Quecksilberchlorür getrennten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser kein Oxydgehalt entdeckt werden. Behandelt man den Rückstand mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und filtrirt die Flüssigkeit vom Quecksilberchlorür, das von Quecksilberkügelchen grau gefärbt ist, ab, so findet man in der filtrirten Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser viel Oxyd. — Das Salz erleidet durch kochendes Wasser nur eine geringe Zersetzung; es zersetzt sich beim Kochen in Metall und in schwefelsaures Oxyd, welches letztere auf die bekannte Weise durch Wasser in ein basisches Salz (Mineralturpeth) und in freie Säure zersetzt wird, die etwas neutrales schwefelsaures Oxyd aufgelöst enthält; die Säure wirkt aber auf das fein zertheilte metallische Quecksilber, so dass alles Oxyd als basisches Salz ungelöst zurückbleibt, und nichts davon aufgelöst wird.

Chromsaures Quecksilberoxydul. Salpetersaures Quecksilberoxydul wurde mit einem Ueberschuss von neutralem chromsauren Kali zusammengerieben und die Masse mit kaltem Wasser behandelt. Dasselbe löste nichts vom rothen chromsauren Quecksilberoxydul auf, und zersetzte dasselbe nicht, so lange der Ueberschuss des chromsauren Kali's noch nicht vollständig ausgewaschen war; nach diesem Zeitpunkte löst sich eine sehr geringe Spur des Quecksilberoxydulsalzes auf. Wird das rothe chromsaure Quecksilberoxydul mit Wasser gekocht, so löst sich mehr von dem Salze auf. Fällt man aus der Auflösung den Oxydulgehalt durch Chlorwasserstoffsäure, so enthält die vom Quecksilberchlorür abfiltrirte Flüssigkeit sehr deutlich wahrnehmbare Mengen von Oxyd. Das demselben entsprechende metallische Quecksilber kann in dem rothen Salze, wegen dessen tiefer Farbe, nicht deutlich wahrgenommen werden.

Borsaures Quecksilberoxydul. Salpetersaures Quecksilberoxydul mit Borax zusammengerieben und dann mit Wasser behandelt, geht dadurch in borsaures Quecksilberoxydul über, das schon gleich im Anfang schmutzig gelb ist und durch mehr kaltes Wasser schwarz wird. Wird der schwarze Rückstand mit Wasser gekocht, so löst dasselbe kein Oxydulsalz auf, aber die Flüssigkeit enthält sehr viel Oxyd. Der Rückstand enthält ausser Metall noch etwas Oxyd.

Phosphorsaures Quecksilberoxydul. Phosphorsaures Natron mit salpetersaurem Quecksilberoxydul zusammengerieben, giebt mit Wasser ein weisses unlösliches phosphorsaures Quecksilberoxydul. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält weder Quecksilberoxydul, noch Oxyd. Mit Wasser gekocht, wird das Pulver grau; das Wasser löst nichts vom Oxydulsalz auf, aber es enthält viel Oxyd. Die graue Masse besteht aus unzersetztem Oxydulsalz mit metallischem Quecksilber gemengt.

Pyrophosphorsaures Quecksilberoxydul. Pyrophosphorsaures Natron mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Wasser zusammengerieben, wird schon in der Kälte schwärzlich. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält Oxydulsalz, aber kein Oxyd. Wird dasselbe mit Wasser gekocht, so wird das Salz noch schwärzer. Wird aus der filtrirten Flüssigkeit der Oxydulgehalt durch Chlorwasserstoffsäure entfernt, so zeigt sich durch Schwefelwasserstoffwasser ein starker Gehalt von Oxyd.

Kohlensaures Quecksilberoxydul. Es ist bekannt, mit welcher Leichtigkeit sich dieses Salz zersetzt. Durch Zusammenreiben von salpeters. Quecksilberoxydul oder Quecksilberchlorür mit einfach kohlens. Natron und Wasser erhält man es schon zersetzt; nur wenn man zweifach kohlensaures Natron mit salpetersaurem Quecksilberoxydul (nicht mit Quecksilberchlorür, das fast nicht davon zersetzt wird) und Wasser zusammenreibt, kann man es von gelblicher Farbe erhalten. Kocht man dasselbe mit Wasser, so wird es stark braun, und wird es dann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, so wird sehr viel Oxyd von derselben aufgelöst.

Das Salz ist im möglichst reinen Zustand von SETTERBERG untersucht worden. Er fand, dass es ein neutrales kohlensaures Oxydulsalz, $\dot{H}g\dot{C}$, sei. Diese Zusammensetzung ist merkwürdig; sie zeigt, dass das Quecksilberoxydul, ungeachtet seiner leichten Zersetzbarkeit in Oxyd und in Metall, doch eine sehr starke Base sei; denn nur mit sehr starken Basen kann man künstlich neutrale kohlensaure Salze erzeugen. Ausser den kohlensauren Alkalien sind es nur die Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, das Bleioxyd, das Silberoxyd und das Quecksilberoxydul, welche wasserfreie neutrale kohlensaure Verbindungen bilden können; die neutralen wasserfreien kohlensauren Verbindungen mit andern Basen, welche wir in der Natur antreffen, müssen unter Umständen erzeugt worden sein, welche wir nicht in unsern Laboratorien hervorbringen können.

Essigsaures Quecksilberoxydul. Es ist bekannt, dass dieses Salz durch Kochen mit vielem Wasser schwärzlich wird, welche Farbe von metallischem Quecksilber herrührt. Lässt man die Auflösung erkalten, wodurch viel unzersetztes Quecksilberoxydulsalz durch Krystallisation sich abschei-

det, entfernt darauf das noch aufgelöste Oxydul durch Chlorwasserstoffsäure, so zeigt die filtrirte Flüssigkeit einen bedeutenden Gehalt an Oxyd.

Oxalsaures Quecksilberoxydul. Wird das Salz durch Zusammenreiben von oxalsaurem Kali mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Wasser erhalten, so ist es unlöslich, wenn ersteres Salz im Ueberschuss vorhanden ist. Durchs Stehen mit vielem kalten Wasser wird es von selbst schmutzig gelblich, gekocht damit wird es schwärzlich. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält viel unzersetztes Oxydulsalz aufgelöst; scheidet man den Oxydulgehalt durch Chlorwasserstoffsäure ab, so zeigt die vom Quecksilberchlorür getrennte Flüssigkeit einen bedeutenden Oxydgehalt.

Weinsteinsaures Quecksilberoxydul. Das Salz wurde durch Zusammenreiben von neutralem weinsteinsauren Kali mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Wasser erhalten. Durch Behandlung mit kaltem Wasser behält es seine weisse Farbe und es wird nicht davon aufgelöst. Mit Wasser gekocht, wird es sehr wenig graulich; die abfiltrirte Flüssigkeit enthält nichts vom unzersetzten Oxydulsalze aufgelöst, und nur einen sehr geringen Oxydgehalt, welcher mit der geringen Menge von metallischem Quecksilber, durch welches das Salz graulich gefärbt wurde, im Verhältniss steht.

Citronensaures Quecksilberoxydul. Dieses Salz, erzeugt durchs Zusammenreiben von citronensaurem Natron, salpetersaurem Quecksilberoxydul und Wasser, zersetzt sich weit leichter als das weinsteinsaure Salz, und ist auflöslicher als dieses. Schon durch kaltes Wasser wird es graulich; stärker noch durch Kochen mit Wasser. Die filtrirte Flüssigkeit enthält viel unzersetztes Oxydulsalz aufgelöst; wird das Oxydul durch Chlorwasserstoffsäure entfernt, so zeigt sich durch Schwefelwasserstoffwasser ein Oxydgehalt in der Flüssigkeit. Der Rückstand enthält, ausser dem Oxydulsalz, metallisches Quecksilber, aber kein Oxyd.

Bernsteinsaures Quecksilberoxydul. Wird bernsteinsaures Natron im Ueberschuss mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Wasser zusammengerieben, so erhält man ein weisses Salz, das unauflöslich in W. ist, so lange noch bernsteinsaures Natron vorhanden ist. Ist dasselbe ausgewaschen, so geht das Waschwasser milchig durchs Filtrum, und es löst sich Oxydulsalz auf. Mit mehr Wasser wird der Niederschlag gelb, und damit gekocht durch metallisches Quecksilber schwarz. In der Flüssigkeit ist neben unzersetztem Oxydulsalz viel Oxyd enthalten.

Man ersieht aus diesen Versuchen, dass das Quecksilberoxydul in allen Quecksilberoxydulsalzen die Eigenschaft hat, durch Behandlung mit Wasser, besonders beim Kochen damit, in Oxyd und in Metall zu zerfallen, und dass durch Wasser aus ihnen nicht basische Oxydulsalze erzeugt werden. Das Zerfallen des Quecksilberoxyduls und des ihm ähnlichen Kupferoxyduls in

Oxyd und in Metall ist eine diesen Oxydulen eigenthümliche Eigenschaft, die nicht, wie es bisweilen geschehen, durch die prädisponirende Verwandtschaft der Säuren zu den höhern Oxyden des Quecksilbers und des Kupfers erklärt werden kann. Denn diese haben, als schwächere Basen als die Oxydule, auch eine schwächere Verwandtschaft zu den Säuren.

Es ist bekannt, dass die dem Quecksilberoxydul entsprechenden Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel und mit Chlor auch durch Einfluss von Reagentien in Metall und in eine höhere Schwefel- und Chlorverbindung zerfallen können. Beim Schwefelquecksilber im Minimum von Schwefel, das schon bei einer sehr wenig erhöhten Temperatur auf diese Weise zerfällt, ist diese Eigenschaft besonders hervorstechend, weniger beim Quecksilberchlorür, das erst durch stärkere Reagentien und in einem sehr geringen Maasse auf diese Weise zersetzt wird. (*Pogg. Annal. LIII. S.* 117—128.)

Ueber das Terpentinliniment von Stokes, von Dr. Cless jun.

Der Verf. hörte aus Stokes eigenem Munde, als er in Dublin einige Zeit die Klinik desselben besuchte, die dringende Anpreisung dieses Mittels. Er erzählte dabei, dass eine ähnliche Composition in England lange von einem Quacksalber als Arcanum verkauft worden sei und dass sie als solches in grossem Ansehen stehe. Nach dem Tode des Mannes, der selbst an Phthisis starb, wurde die Composition bekannt und nun von Stokes mit einiger Modification aufgenommen. Die Formel des Liniments, wie Stokes sie vorschreibt, ist nachstehende: ℞ *Spir. terebinth.* ℥*iij. Acid. acet.* ℥*β. Vitell. ovi No. j. Aqu. rosar.* ℥*iiβ. Ol. limon.* ʒ*j. M.* In Bezug auf die pharmaceutische Bereitung dieses Liniments nach Stokes's Vorschrift ist zu bemerken, dass auf den ersten Blick wohl die meisten Apotheker die Menge des Eigelbs zur Emulsion mit dem Terpentinöl unzureichend finden werden. Als C. das Mittel zuerst verschrieb, nahm er nur eine Unze Terpentinöl, und der Apotheker behauptete, mehr als ein Eigelb zur gehörigen Bindung gebraucht zu haben. Apotheker Schmid versuchte später die Bereitung des Liniments genau in den von Stokes angegebenen Verhältnissen. Das Gew. des dazu verwendeten Eigelbs betrug 6 Drachmen, und es zeigte sich dasselbe vollkommen hinreichend, um mit der vorgeschriebenen Menge Terpentingeistes, Wassers und Essigsäure eine schöne vollkommene, dünnflüssige Emulsion zu bilden. Während das Eigelb, mit dem Terpentingeist zusammengerieben, denselben noch nicht ganz band, kam die völlige Bindung durch allmähligen Zusatz der mit Wasser verdünnten Essigsäure zu Stande. Auch verursachte, bei dieser Bereitungsart, die Essigsäure durchaus keine Gerinnung

des Eigelbs. Nachdem die Mischung mehrere Tage ruhig stehen geblieben war, bemerkte man an ihr noch nicht die geringste Veränderung, Ausscheidung oder Verdickung. Es ist klar, dass das nach dieser Formel ausgeführte Liniment vor dem mit mehr Eigelb bereiteten wesentliche Vorzüge hat, da, abgesehen von der dickern Consistenz des letztern, wegen der es oft nach einigen Tagen kaum mehr aus dem Glase herausgebracht werden kann, das überschüssige Eigelb nur als Ballast und Hinderniss der freien Einwirkung des Terpentins auf die Haut anzusehen ist, und es möchte diese Bemerkung nicht nur auf diese concrete Composition, sondern auf alle Formen, in denen das Terpentinöl in Emulsion mit Eigelb zu Einreibungen, zu was immer für einen therapeutischen Zweck verordnet wird, anzuwenden sein. (*Würtemb. med. Corresp. Bl. XI. No.* 14.)

Wackenroder über die Darstellung des *ac. phosphoricum ex ossibus depuratum.*

Es kommt hierbei vorzüglich darauf an, die Knochen nicht ganz vollständig zu zersetzen, damit nicht Schwefelsäure und zu viel Eisen ins Produkt komme — andererseits aber doch die dabei mögliche grösste Ausbeute zu gewinnen.

Nach der Preuss. Pharm. sollen 200 Grm. *cornu cervi ustum album subtilissime pulveratum* mit 120 Grm. concentrirter Schwefelsäure und 1200 Grm. Wasser zersetzt werden. Die Sächs. Pharm. schreibt dagegen auf dieselbe Menge gebrannter Knochen 200 Grm. Schwefelsäure und 1200 Grm. Wasser vor, obgleich in demselben Verhältnisse der Vermehrung der Säure auch die Menge des Wassers hätte vergrössert werden müssen. Behandelt man beide Gemische genau nach der Vorschrift der Pharmakopöen, so erhält man aus dem erstern Gemisch 79 Grm. *ac. phosphoricum ex ossibus depuratum* von 1,137 spec. Gew. bei 17° C., mithin $39\frac{1}{2}$ p. c. der angewendeten Knochen, aus dem letztern Gemisch aber 147 Grm. Phosphorsäure von 1,131 spec. Gew., also $73\frac{1}{2}$ p. c. der gebrannten Knochen. Wenn auch die alkoholische Auflösung der Phosphorsäure so weit abgedampft und so stark erhitzt wird in einer Porcellanschale, bis der Rückstand schwarz erscheint, was besonders bei der Säure nach der letztern Vorschrift einzutreten pflegt, so behält die wässrige Auflösung der Säure immer noch eine mehr oder weniger gelbliche Farbe und einen unangenehmen Geruch. Beide verschwinden aber leicht und vollkommen, wenn man die fertige Phosphorsäure noch mit ein wenig besonders frisch geglühter Holzkohle schüttelt oder digerirt. Indessen sind beide Säuren nicht einander gleich in ihrer Reinheit oder vielmehr Unreinheit.

Des Verf. Versuche, welche darauf abzweckten, die möglichst grösste Ausbeute neben möglichster Reinheit der Phosphorsäure zu erzielen, haben folgendes Verfahren als das geeignetste ergeben. Es werden 200 Grm. fein gepulverte oder präparirte, zur Weisse gebrannte Knochen mit 1500 Grm. Wasser in einer Porcellanschale angerührt. Man kann auch gutes *ebur ustum nigrum pulveratum* anwenden, muss aber dann 250 Grm. davon nehmen, weil dasselbe beim Glühen bis zur Weisse $\frac{1}{5}$ an Gewicht zu verlieren pflegt. Die Kohle macht jedoch die Masse sehr voluminös, und nur dann, wenn man die Kohle für sich gewinnen will durch Auskochen mit vielem Wasser und etwas Salzsäure, haben die schwarz gebrannten Knochen den Vorzug. Man fügt alsdann 150 Grm. gehörig starke englische Schwefels., die vorher mit einem Theil des vorgeschriebenen Wassers gemischt werden kann, unter Umrühren hinzu. Hat das Gemisch etwa 12 Stunden lang gestanden, so digerirt man dasselbe etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang und ersetzt das dabei verdampfende Wasser nach dem Augenmasse, gewöhnlich mit 200 Grm. Der ziemlich dünne Brei wird noch warm auf ein Tuch von gebleichtem Leinen gegeben und mit den Händen ausgepresst. Der erdige Rückstand wird mit 200 Grm. Wasser ausgewaschen. Die trübe Flüss. wiegt nach dem Filtriren 1500 — 1520 Grm. Da man in der Regel nicht sicher sein kann, ob alle metallischen Verunreinigungen der gemeinen Schwefelsäure vollkommen abgeschieden sind oder werden — denn die Phosphorsäure kann wirklich arsenikhaltig werden nach unserer Erfahrung — so leitet man durch die Flüss. etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang Schwefelwasserstoffgas. Dampft man dieselbe bis zu 400 Grm. ab, so scheiden sich beim Erkalten etwa nur 2 — 3 Grm. phosphors. und schwefels. Kalk ab. Es ist daher zweckmässig, sie ohne Unterbrechung bis zu 160 Grm. abzudampfen, wo sie syrupsdick und nach dem Erkalten breiartig erscheint. Man giebt sie in eine Flasche und fügt die doppelte Menge, also 320 Grm. Weingeist von 84 p. c. hinzu und lässt unter öfterm Umschütteln das Gemenge 24 Stunden lang in der verstopften Flasche stehen. Hierauf colirt man die Flüssigkeit möglichst schnell durch ein leinenes Tuch, wäscht den Rückstand mit 30 Grm. Spiritus ab, und filtrirt nun die weingeistige Lösung der Phosphorsäure durch weisses Papier.

Der ausgepresste Rückstand besteht in anderthalb phosphorsaurem Kalk nebst wenig schwefelsaurem Kalk und wenig phosphorsaurer Talkerde. Nach dem Austrocknen wiegt er meistens 45 Grm., doch auch zuweilen weniger, was sowohl von der mehr oder weniger vollständigen Zersetzung der Knochen, als auch von einer abweichenden Mischung des Kalksalzes, bewirkt durch stärkern oder schwächern Spiritus, herrühren kann. Auf die Stärke des Spiritus scheint es nicht so sehr anzukommen, als vielmehr darauf, dass der etwas schwächere Spiritus in grösserer Menge angewendet werde. Wird der

durch Spiritus gefällte saure phosphorsaure Kalk mit Wasser und mit kohlensaurem Natron bis zur bleibenden schwach alkalischen Reaction in der Wärme versetzt, so hinterbleibt basischer phosphorsaurer Kalk, und durch Krystallisation erhält man noch 45 — 50 Grm., also $\frac{1}{4}$ der angewendeten gebrannten Knochen, gutes, von Kalk, Talkerde und auch Schwefelsäure reines phosphorsaures Natron als Nebenprodukt. Die Preuss. Pharmakopöe schreibt zwar vor, das *acidum phosphoricum depuratum* zur Darstellung dieses Salzes anzuwenden. Diese Säure ist aber ihres grössern Gehalts an phosphorsaurer Talkerde wegen wahrscheinlich weniger tauglich dazu, als gerade das durch Spiritus gefällte saure Kalksalz.

Die weingeistige Lösung der Phosphorsäure wiegt 400 Grm., oder wenn man die dreifache Menge Spiritus angewendet hatte, 580 Grm. Man destillirt nun den Weingeist aus einer gläsernen Retorte ab, was mittels einer kleinen Oellampe eben so leicht als bequem in ein paar Stunden geschehen kann. Der wiedergewonnene Weingeist ist gewöhnlich auf 62 p. c. heruntergebracht, aber völlig rein und daher wieder brauchbar. Der Verlust an Weingeist ist unbedeutend. Die Destillation kann so lange fortgesetzt werden, bis der Rückstand in der Retorte 160 Grm. beträgt. Man giesst ihn dann in eine Porcellanschale und lässt ihn bis zu 36 Grm. eindampfen, wo er syrupartig erscheint und eine bräunliche oder auch wohl schwärzliche Farbe, wegen Zerstörung der Phosphorweinsäure, angenommen hat, auch keinen unangenehmen brenzlichen Geruch mehr verbreitet. Man fügt dann 84 Grm. oder überhaupt so viel Wasser hinzu, dass das Gewicht der Flüssigkeit 120 Grm. beträgt, also 60 p. c. der angewendeten Knochen. Das spec. Gew. der Säure ist alsdann 1,136. Sie ist aber gewöhnlich trübe von etwas ausgeschiedenen phosphorsauren erdigen Salzen und gelblich gefärbt. Nach kurzer Digestion mit geglühter Holzkohle läuft sie aber farblos durchs Filtrum. Sie hat die Eigenthümlichkeit, beim Aufbewahren einen weissen Byssus abzusetzen.

Prüft man diese Säure vergleichend mit der nach den beiden anderen erwähnten Vorschriften dargestellten, so ergiebt sich ein nicht unwichtiger Unterschied.

Beim Vermischen der Säuren mit dem vierfachen Volumen Alkohols von 84 p. c. entstehen starke Trübungen, jedoch am wenigsten in der nach der Sächs. Vorschrift bereiteten.

Chlorbaryum bringt in der letztern einen starken Niederschlag von schwefelsaurem Baryt hervor, während die beiden anderen Säuren fast gar nicht davon getrübt werden.

Oxalsaures Kali, im Ueberschuss hinzugefügt, trübt wohl die beiden letztern Säuren ziemlich stark, die Sächs. Säure aber äusserst wenig.

Ueberschüssig hinzugefügtes Ammoniak bringt in allen drei Säuren einen fast gleich starken Niederschlag hervor, welcher beim Stehen krystallinisch wird, jedoch der aus der Sächs. Säure am wenigsten.

Schwefelwasserstoffsaures Ammoniak bis zum Vorwalten hinzugesetzt, giebt mit der letztern Säure einen starken, graugrünen bis grünlichschwarzen Niederschlag, mit den andern beiden Säuren aber nur einen grünlichgrauen. Offenbar enthält die nach der Sächs. Vorschrift bereitete Säure eine beträchtliche, in medicinischer Hinsicht gewiss nicht zu vernachlässigende Menge von phosphorsaurem Eisenoxyd. Und ob die darin befindliche Schwefelsäure an Talkerde gebunden, oder nicht auch in freiem Zustande vorhanden sei, lässt sich nicht mit Gewissheit sagen.

Beim Kochen der verdünnten Säuren mit essigsaurem Natron geben sie weisse Niederschläge von phosphorsaurem Eisenoxyd. Der Niederschlag aus der Sächs. Säure wird auf dem Filtrum sogleich schwärzlichgrün, wenn man schwefelwasserstoffsaures Ammoniak darauf giesst. Die beiden andern Niederschläge sind geringer und färben sich, auf gleiche Weise behandelt, nur schwach grünlich. — In den abfiltrirten Flüssigkeiten findet sich die phosphorsaure Talkerde.

Die Säuren enthalten übrigens keine andere fremde Substanzen, ausgenommen wahrscheinlich eine kleine Menge von phosphorsaurem Natron aus der Knochenasche.

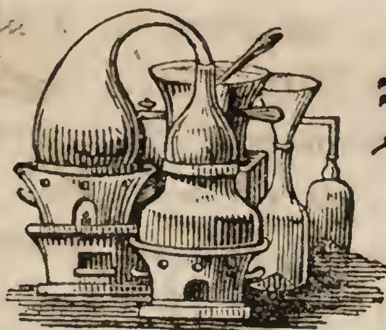
Um *ac. phosph. purum* zu erhalten, braucht man die 120 Grm. Säure nur bis zur Syrupsconsistenz in einer Abdampfschale zu verdampfen und abermals mit 240 Grm. Alkohol und 84 p. c. zu schütteln und überhaupt wie bei der ersten Reinigung zu verfahren. Man erhält alsdann ungefähr 115 Grm. Säure von vorschriftsmässiger Stärke, die nur Spuren von Talkerde und Eisenoxyd, und meistens keine Spur von Kalk und Schwefelsäure enthält. Einen stärkern Alkohol als 84 procentigen kann man auch hier nicht anwenden, weil die syrupartige Säure sich so gut wie gar nicht darin auflöst. Wiederholt man diese Depuration mit der nach der Sächs. Vorschrift bereiteten Säure, so dürfte auch sie ganz rein ausfallen. Und dann würde gerade diese Vorschrift die vortheilhafteste sein. *(Arch. der Pharm. XXVII. p.* 33—40.)

Kleinere Mittheilungen.

OETTINGERS Taffetas vesicans. ℞ *Canthar. pulv. rec.* ℥jjj, *Aeth. sulph.* ℥j *dig. per* 24 *hor. cola et dein solve Sandarac.* ℈jv, *Mastich.* ℨβ, *Tereb.* ℈j *Ol. lavand. aeth. gtt. Xjj. Cum hac solutione illine strata tria penicilli ope supra taffetas.* (CASPERS *Wochenschr.* 1841. *No.* 29.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



21. August 1841. №. 36.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber *Roccella tinctoria*, *Orseille* und *Lacmus*, von Kane.*

Die frühern Untersuchungen über diese interessanten Farbekörper lassen in Bezug auf die Nachweisung der ursprünglichen Form und allmähligen Umbildung, so wie auf die gehörige Unterscheidung der in der *Orseille* und dem *Lacmus* vorkommenden verschiedenen Farbstoffe noch Manches zu erörtern übrig. Der Verfasser untersuchte zu diesem Behufe 1) die unter dem Namen *Archil-weed* vom Cap der grünen Inseln behufs der Orseillefabrikation nach Liverpool eingeführte *Roccella tinctoria*, 2) Orseille, 3) Lacmus, letztere beide aus dem Handel von Liverpool, London und Dublin bezogen.

1) Untersuchung der *Roccella tinctoria*. Der Verf. erhielt daraus Erythrylin (Heeren's Erythrin in reinem Zustande), Erythrin (Heeren's Pseudoerythrin), Erythrinbitter, Roccellin (Heeren's Roccellsäure) und eine neue, von Heeren nicht beobachtete Substanz, Telerythrin, Zersetzungsprodukt des Erythrylins. Weder Variolarin noch Orcin konnte aufgefunden werden, obgleich die aus dieser Flechte dargestellte Orseille ebenfalls Orcein enthält. Um diese Körper zu erhalten, wird die Flechte sehr klein gehackt, bei 60° C. wiederholt mit Alkohol digerirt, nach

* Die im Centralbl. 1839 S. 862 von dieser Arbeit gegebene vorläufige Notiz ist hiernach zu vervollständigen und resp. zu berichtigen.

Die Red.

völliger Erschöpfung die Lösungen vereinigt, und im Wasserbade abdestillirt. Der trockne gelbliche Rückstand wird wiederholt mit Wasser gekocht und heiss filtrirt, so lange sich noch etwas auflöst. — Der in Wasser unlösliche Rückstand wird bei 38° C. mit schwacher Kalilauge behandelt. Er löst sich fast vollständig auf. Die filtrirte Lösung wird mit Salzsäure schwach übersättigt, der entstehende grünlichgelbe Niederschlag ausgewaschen, in ammoniakhaltigem Wasser gelöst, durch Chlorcalciumlösung gefällt, filtrirt und das klare gelblichgrüne Filtrat mit Salzsäure versetzt. Der ausgewaschene Niederschlag ist reines Erythrylin. — Aus dem Chlorcalciumniederschlage scheidet verdünnte Salzsäure das Roccellin ab. — Aus den wässrigen Lösungen des alkoholischen Flechtenextracts setzen sich beim Erkalten Krystalle ab, welche der Boraxsäure ähnlich und um so zahlreicher sind, je rascher man kochte und filtrirte. Beim Abdampfen kommen keine Krystalle mehr, und erhitzt man die Flüssigkeit bis zu Wiederauflösung der Krystalle, so erhält man beim Erkalten nur wenig wieder. Dies ist das Erythrin (Pseudoerythrin). Die wässrige Mutterlauge ist braun und bitter und giebt beim Abdampfen ein kaum ohne Zersetzung völlig auszutrocknendes Extract, das Erythrinbitter. Durch Monate langes Stehen einer Erythrinbitterlösung an der Luft erhält man endlich zarte, körnige, durch Waschen mit Alkohol ganz weiss werdende Krystalle von Telerythrin. — Die durch kochenden Alkohol erschöpfte Flechte giebt an kochendes Wasser Spuren von Stärke und Gummi ab; der Rückstand ist Holzfaser mit Erdsalzen. — Ueber die einzelnen der oben erwähnten Stoffe gilt nun Folgendes:

Erythrylin. Blassgelblich, öfters grünlich von Chlorophyllspuren; in Wasser unlöslich, aber durch längeres Kochen damit zu Erythrinbitter werdend, das sich auflöst; leichtlöslich in Alkohol, Aether, Alkalien, aus letzterer durch Säuren fällbar; mit Metalloxyden auf dem Wege doppelter Zersetzung zu grünlichen Lacken verbindbar; über 100° schmelzbar, weiterhin sich zersetzend. Besteht aus:

C	67,83	67,06	22	=	1681,57	67,71
H	8,13	8,37	32	=	199,67	8,07
O	24,04	24,57	6	=	600,00	24,22
	100,00	100,00			2481,24	100,00

Die durch Fällung einer möglichst neutralen Lösung von Erythrylin in möglichst geringem Ammoniaküberschuss mit salpetersaurem Blei, Auswaschen und Trocknen des Niederschlags bei 100° erhaltene Bleiverbindung zeigte folgende Zusammensetzung:

C	31,58	22 =	1681,57	31,85
H	3,92	32 =	199,67	3,79
O	11,90	6 =	600,00	11,39
PbO	52,60	2	2789,00	52,97
	100,00		5270,24	100,00

Erythrin; hat ganz die von HEEREN am Pseudoerythrin beobachteten Eigenschaften; löst sich ohne Farbe wenig in kaltem, gut in kochendem W.; die Lösung färbt sich beim Stehen braun und zersetzt sich; auch in Alkohol, Aether und Alkalien ist er leicht löslich, und die alkalischen Lösungen werden an der Luft braun, die ammoniakalischen weinroth. Es schmilzt bei 104° ohne Wasser abzugeben, und zersetzt sich weiterhin. Die ammoniakalische Lösung wird von Bleisalzen weiss gefällt. Das Erythrin besteht aus:

C	61,19	61,16	60,81	5 =	382,17	61,73
H	6,20	6,31	6,33	6 =	37,43	6,04
O	32,61	32,53	32,86	2 =	200,00	32,23
	100,00	100,00	100,00		619,60	100,00

was mit LIEBIG's früherer Analyse übereinstimmt. Die Bleiverbindung besteht aus:

C	11,89	5 =	382,17	11,18
H	1,32	6 =	37,43	1,10
O	6,20	2 =	200,00	5,87
PbO	80,59	2 =	2789,00	81,85
	100,00		3408,60	100,00

Da indessen das Erythrin zum Erythrylin jedenfalls in einer einfachen Beziehung steht, so ist vielleicht die richtige Formel C_{22} H_{26} O_9 oder C_{22} H_{24} O_9, je nachdem das Erythrylin 32 oder 30 H enthält, so dass das Erythrin durch Substitution von 6 H durch 3 O aus dem Erythrylin entstanden gedacht werden kann. — HEEREN's Erythrin ist wahrscheinlich nur ein unreines Erythrylin.

Erythrinbitter (Amarerythrin). Braune, nicht vollkommen auszutrocknende, caramelartig riechende und schmeckende, in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger, in Aether gar nicht lösliche Substanz, deren neutrale wässrige Lösung mit Metallsalzen röthlichbraune Niederschläge giebt. Die Bleiverbindung besteht aus:

C	27,92	27,46	22 =	1681,57	27,80
H	2,96	2,72	26 =	162,23	2,69
O	23,50	23,92	14 =	1400,00	23,23
PbO	45,62	45,90	2 =	2789,00	46,28
	100,00	100,00		6032,80	100,00

Das Erythrinbitter erscheint demnach als einfaches Oxydationsprodukt des Erythrins.

Telerythrin. Diese körnig krystallisirte Substanz ist nach dem Waschen mit Alkohol farblos, in Wasser leicht, in Alkohol wenig, in Aether gar nicht löslich, neutral, von süsslich bitterem Geschmack. Die ammoniakalische Lösung wird allmählig weinroth; die wässrige Lösung giebt mit Metallsalzen weisse Niederschläge. Das Telerythrin besteht aus:

C	44,79	45,35	22	= 1681,57	45,31
H	3,78	3,67	20	= 124,79	3,37
O	51,43	50,98	19	= 1900,00	51,32
	100,00	100,00		3706,36	100,00

Der bei 100° getrocknete, durch basisch essigsaures Blei erhaltene Niederschlag besteht aus:

C	15,29	15,46	22	= 1681,57	15,88
H	1,30	1,56	18	= 112,31	1,07
O	17,22	15,94	18	= 1800,00	17,04
Pb O	66,19	67,04	5	= 6972,50	66,01
	100,00	100,00		10566,38	100,00

Das Telerythrin entsteht also aus dem Erythrinbitter, indem 8 H durch 4 O ersetzt werden.

Alle diese Körper lassen sich also blos durch den oxydirenden Einfluss der Luft aus einander herleiten. Alle geben mit Ammoniak jene weinrothe Substanz, die sich in der Orseille findet; vorzüglich aber das Erythrinbitter.

2) Untersuchung der käuflichen Orseille *(Archil)*. In der Orseille sind vorzüglich enthalten zwei Modificationen des Orceins (Alpha- und Beta-Orcein), eine eigenthümliche Säure, die Erythroleinsäure, und ein neuer stickstoffhaltiger Körper, das Azoerythrin. Das weinrothe Pigment Heeren's nähert sich dem Azoerythrin, und Heeren's Flechtenroth ist Orcein. Um diese Körper zu erhalten, verfährt man folgendergestalt: Man säuert die Orseille schwach mit Salzsäure an, dampft vorsichtig zur Trockne ab und kocht den Rückstand mit Spiritus, bis sich dieser nur noch wenig färbt; die vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten destillirt man im Wasserbade, pulverisirt den trocknen carminrothen Rückstand, wäscht den Salmiak mit Wasser aus, trocknet die Masse und erschöpft sie durch Aether. Der unlösliche, durch Erwärmen von Aether befreite carmoisinrothe Rückstand ist Orcein. — Die rothe ätherische Lösung giebt beim Verdunsten eine ölige, Papier befleckende Substanz, aus der sich mit der Zeit noch etwas Orcein absetzt, und die selbst durch Wiederauflösen in Aether noch nicht völlig gereinigt wird. Dies ist die Erythroleinsäure. — Die in Alkohol unlösliche Masse kocht man wiederholt mit Wasser; dabei löst sich erst etwas Orcein, später aber eine gelbe, durch Alkalien nicht veränderliche Substanz, und es

bleibt ein dunkelrother Rückstand, den man durch Auflösen in verdünnter Kalilauge von Holzfaser und erdigen Substanzen trennt, und dadurch wieder gewinnt, dass man die Lösung mit einer Säure neutralisirt, abdampft und aus dem Rückstande das Kalisalz wegwäscht. Azoerythrin bleibt zurück.

Die Orseille, welche sich durch Behandlung der Flechten mit unreinen ammoniakalischen Flüssigkeiten bildet, ist übrigens in ihrer Constitution sehr verschieden, da es sehr verschiedene Stadien in der Bildung der hier in Frage kommenden Substanzen giebt und die Vollendung der Metamorphose lange dauert.

Azoerythrin; wird nur in sehr geringer Menge rein erhalten. Ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Alkalien mit weinrother Farbe. Die Lösung wird durch Säuren nicht gefällt, aber durch Metallsalze. In der Hitze zersetzt es sich. Zuweilen ist die alkalische Lösung bläulich oder violett, und dann ist das später beim Lacmus zu erwähnende Azolitmin gegenwärtig. Das Azoerythrin besteht aus:

C	38,80	22	=	1681,57	39,09
H	5,70	38	=	237,11	5,53
O		22	=	2200,00	51,27
N		2	=	177,08	4,11
				4295,72	100,00

Die basische Bleiverbindung enthält:

C	19,33	22	=	1681,57	19,79
H	3,00	38	=	237,11	2,80
O		22	=	2200,00	28,03
N		2	=	177,04	
PbO	49,77	3	=	4183,50	49,38
				8479,22	100,00

Das Azoerythrin kann aus dem Erythrylin durch Aufnahme von N_2H_6 und 16 O entstanden sein; oder aus dem Erythrinbitter durch Aufnahme von N_2H_6, 3 aq und 5 O; gegen letztere Ansicht, die für die Erklärung der Orceinbildung bequemer ist, scheint aber der Umstand zu sprechen, dass die 3 aq durch Bleioxyd nicht eliminirt werden.

Orcein; schön rothes, in Wasser und Aether wenig, in Alkohol und Alkalien leicht lösliches Pulver. Die alkoholische Lösung wird durch W., die wässrige durch Neutralsalze gefällt; die alkalischen sind purpurroth und geben mit Metallsalzen schöne Lacke, die jedoch beim Trocknen schlechter werden; durch Kochsalz lässt sich das Orcein aus den alkalischen Lösungen abscheiden. Das Orcein hat je nach dem Alter der Orseille verschiedene Zusammensetzung, und man kann in dieser Beziehung zwei sich übrigens völlig gleiche Modificationen unterscheiden. In der Regel ist ein Gemenge

beider vorhanden; die sauerstoffreichere Modification um so reichlicher, je älter die Orseille ist. — Das Alphaorcein besteht bei 100° aus:

C	65,32	63,04	18 =	1375,83	63,14
H	5,89	6,11	20 =	124,79	5,75
N			2 =	177,04	8,11
O			5 =	500,00	23,00
				2177,66	100,00

Der durch Bleizucker aus der ammoniakalischen Lösung gefällte purpurrothe Lack enthielt:

C	21,29	18 =	1373,83	21,58
H	2,21	20 =	124,79	1,97
N		2 =	177,04	10,63
O		5 =	500,00	
PbO	66,13	3 =	4183,50	65,82
			6361,16	100,00

Das Betaorcein besteht aus:

C	55,30	54,97	54,58	18 =	1375,83	55,45
H	5,35	5,07	4,92	20 =	124,79	5,05
N				2 =	177,04	39,50
O				8 =	800,00	
					2477,66	100,00

Die wie vorhin erhaltene, bei 100° getrocknete Bleiverbindung des Betaorceins enthielt:

C	20,49	19,35	18 =	1375,83	20,62
H	1,93	1,82	20 =	124,79	1,88
N			2 =	177,04	14,66
O			8 =	800,00	
PbO	61,39	63,05	3 =	4183,50	62,84
				6661,16	100,00

Bei 65° C. scheint sie noch 13,2 p. c. oder 9 At. Wasser zu enthalten.

Eine auf gleiche Weise dargestellte purpurbraune Verbindung von Betaorcein mit Kupferoxyd enthielt bei 100°:

C	30,68	18 =	1375,83	31,14
H	3,92	28 =	174,71	3,96
N		2 =	177,04	31,22
O		12 =	1200,00	
CuO	32,37	3 =	1487,10	33,68
			4414,68	100,00

Sie hält also bei 100° noch 4 At. Wasser zurück; von 65—100° verliert sie schon 10,6 p. c. aq.

Betaorcein absorbirt 8,66 p. c. Ammoniakgas (nahe 1 Aeq.) und wird dadurch violett; bei 100° geht jedoch alles Ammoniak wieder fort. Diese Ammoniakverbindung entspricht dem bei 65° getrockneten Hydrat des Betaorceins.

Die Bildung des Orceins aus der Erythrinreihe ist schwieriger zu erklären, als seine Entstehung aus dem Orcin. Wahrscheinlich bildet das Azoerythrin den Uebergang, denn indem es 4 CO_2 und 9 aq abgiebt, entsteht Alphaorcein. Weniger wahrscheinlich würde gleich aus dem Erythrinbitter unter Aufnahme von N_2 H_6 und 5 O und Abgabe von 4 CO_2 und 6 aq das Alphaorcein entstehen. Aus dem Telerythrin könnte durch Aufnahme von N_2 H_6 und Abscheidung von 4 CO_2 und 2 aq Betaorcein entstehen. Wahrscheinlich indess wird das Erythrylin nur zu Erythrinbitter, aus diesem durch Verbindung mit Ammoniak Azoerythrin, und aus diesem endlich Alphaorcein. Letzteres wird durch blosse Oxydation zu Betaorcein.

Erythroleinsäure; carmoisinroth, halbflüssig, in Aether löslich und in Alkohol, kaum in Wasser, gar nicht in Terpentinöl. Mit Alkalien bildet sie schön rothe Lösungen, aus denen sie durch Säuren und Neutralsalze gefällt wird. Metalloxyde bilden damit carmoisinrothe Lacke. Ihre Zusammensetzung ist wegen der häufigen Gegenwart eines andern, ähnlichen, sauerstoffärmeren Körpers, des später zu erwähnenden Erythroleins, nicht vollkommen constant.

C	64,70	26	=	1987,31	64,84
H	9,33	44	=	274,54	9,00
O	25,97	8	=	800,00	26,16
	100,00			2061,85	105,00

Die bei 121° getrocknete Bleiverbindung besteht aus:

C	43,41	26	=	1987,31	44,53
H	6,24	44	=	274,54	6,18
O	18,71	8	=	800,00	17,96
PbO	31,64	1	=	1394,50	31,33
	100,00			4456,35	100,00

Die Erythroleinsäure kann entstanden gedacht werden aus der Roccellsäure, mit deren Analyse durch Liebig auch die Formel C_{26} H_{48} O_6 recht gut übereinstimmt. Dann hat eine einfache Substitution von H_4 durch O_2 statt gefunden.

3) Untersuchung des Lacmus. Im Lacmus sind vorzüglich vier Körper enthalten: das durch Alkalien nicht blau werdende Erythrolein, das stickstofffreie Erythrolitmin, das stickstoffhaltige Azolitmin, beide an sich roth, aber durch Alkalien blau werdend, und das nur in sehr geringer Menge vorkommende Spaniolitmin. Alle vier sind im Lacmus an

Ammoniak gebunden. Orcein kommt nicht vor. Man stellt die erwähnten Körper auf folgende Weise dar: Man behandelt Lacmuspulver wiederholt mit kochendem Wasser, so lange sich dieses noch stark färbt. Die blauen Lösungen werden durch Bleizucker gefällt und der gewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem Niederschlage zieht man durch Digestion mit warmem Ammoniak den Farbstoff aus, verdampft die Lösung zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit etwas Salzsäure und wäscht ihn mit warmem Alkohol aus. Der dunkelbraunrothe Rückstand ist meist fast reines Azolitmin, zuweilen aber das stickstofffreie, dem Azolitmin ähnliche Spaniolitmin; jedenfalls der Menge nach unbedeutend. — Der Rückstand von der Behandlung des Lacmuspulvers mit Wasser wird in Wasser angerührt, Salzsäure bis zu Beendigung alles Aufbrausens zugesetzt und eine dicke, saure, dunkelziegelrothe Flüssigkeit entstanden ist. Diese wird auf ein Filter gebracht, die rothe Masse gehörig ausgewaschen und getrocknet. Man kocht sie nun wiederholt mit Alkohol aus, so lange dieser noch etwas aufnimmt, verdampft die Auszüge zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Aether. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten das ölige carmoisinrothe Erythrolein, welches man durch Wiederauflösen in wenig Aether und Trocknen bei etwas über 100° reinigt. — Das in Aether Unlösliche wird durch einen heissen trocknen Luftstrom von Aether befreit; es ist Erythrolitmin. — Der in Alkohol unlösliche, in Wasser wenig lösliche Antheil der rothen Masse ist unreines Azolitmin. Man zieht daraus theils durch Kochen mit Wasser reines Azolitmin aus, theils löst man es in ammoniakalischem Wasser auf, verdampft zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit etwas Salzsäure und wäscht dann mit Alkohol aus.

Erythrolein. Halb, bei 38° ganz flüssig, in Aether und Alkohol, auch sehr wenig in Wasser mit rother Farbe löslich, unlöslich in Terpentinöl. In Ammoniak löst es sich mit reiner Purpurfarbe. Mit Metallsalzen giebt es purpurrothe Lacke. In der Hitze ist es zersetzbar. In Bezug auf den Sauerstoffgehalt zeigt es einige Schwankungen. Es unterscheidet sich von der Erythroleinsäure nur durch weniger Sauerstoff.

C	74,27	26	= 1987,31	74,43
H	10,68	44	= 274,54	10,33
O	15,05	4	= 400,00	15,21
	100,00		2661,85	100,00

Erythrolitmin. Rein hellrothes Pulver, in Wasser kaum, in Aether sehr wenig, in Alkohol leicht mit tiefrother Farbe löslich. Beim Erkalten der kochend gesättigten alkoholischen Lösung schiessen glanzlose, tiefrothe, weiche Körner an. In etwas conc. Kalilauge löst es sich mit blauer Farbe,

mit Ammoniak bildet es eine in Wasser unlösliche blaue Verbindung. Mit Erythrolitmin roth gefärbtes Wasser wird unter Bildung eines leichten blauen Absatzes farblos, wenn man etwas Ammoniak zusetzt; besonders in der Wärme. Die Ammoniakverbindung giebt schon beim Trocknen einen Theil des Ammoniaks ab. Wenn man es mit Alkohol kocht und durch Metallsalze fällt, erhält man purpurrothe Lacke. Das lufttrockne Erythrolitmin enthält 2 Aeq. Wasser, das über 100° getrocknete nur noch eins:

C	55,78	55,3	26 =	1987,31	55,53
H	8,69	8,1	46 =	287,02	8,05
O	35,43	36,6	13 =	1300,00	36,42
	100,00	100,0		3574,33	100,00

Die in Weingeist und Wasser unlösliche, durch Säuren zersetzbare Verbindung, welche man erhält, wenn E. mit Ammoniakgas gesättigt und die blaue Masse auf 121° erwärmt wird, bis sie dunkelpurpurroth geworden ist, besteht aus:

C	55,07	26 =	1987,31	55,63
H	8,48	47 =	293,26	8,24
O		12 =	1200,00	36,13
N		1 =	88,52	
			3569,09	100,00

Die durch basisch essigsaures Blei auf die angegebene Art erhaltene Verbindung hat folgende Zusammensetzung:

C	31,52	26 =	1987,31	31,73
H	4,78	44 =	274,54	4,40
O	19,27	12 =	1200,00	19,21
PbO	44,43	1 =	1394,50	44,66
	100,00		4856,35	100,00

Das Erythrolitmin $C_{26} H_{44} O_{12}$ entsteht einfach durch Oxydation der Erythroleinsäure. Das Erythrolein würde aus der Roccellsäure durch Wasserverlust abgeleitet werden können, indess ist es wahrscheinlicher, dass ursprünglich nur Erythroleinsäure entsteht, von der 2 Atome die Elemente von 1 At. Erythrolein und 1 At. Erythrolitmin enthalten. Das Erythrolein oxydirt sich zu Erythroleinsäure, die wieder zerfällt u. s. f., bis alle Roccellsäure und Erythroleinsäure erschöpft und Alles in Erythrolitmin verwandelt ist. Das Erythrolitmin ist der Qualität und Quantität nach der bedeutendste Bestandtheil des Lacmus.

Azolitmin. Dunkelbräunlichrothes, nicht krystallinisches, in Wasser wenig, in Alkalien besser mit lacmusblauer Farbe löslich. Besteht aus:

C	49,50	50,05	49,94	18 =	1375,83	51,3
H	5,35	5,52	5,14	20 =	124,79	4,7
N				2 =	177,04	44,0
O				10 =	1000,00	
					2677,66	100,0

Es scheint Wasser sehr hartnäckig zurückzuhalten. — Verdampft man die Ammoniakverbindung, so geht fast alles Ammoniak mit weg; trocknes Ammoniakgas wird nicht im bestimmten Verhältnisse absorbirt. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Metallsalzen Niederschläge, die je nach ihrem Oxydgehalte purpurroth oder blau sind. Die Bleiverbindung ist frisch purpurroth, wird beim Trocknen blau. Bei 121° getrocknet besteht sie aus:

C	19,35	18 =	1375,83	20,01
H	2,00	20 =	124,79	1,82
O		10 =	1000,00	17,15
N		2 =	177,04	
PbO	59,38	3 =	4183,50	61,02
			6861,16	100,00

Der mit Zinnoxydul in der Kälte entstehende Lack enthält:

C	21,10	18 =	1375,83	22,01
H	2,84	24 =	149,75	2,41
O		16 =	1600,00	28,48
N		2 =	177,04	
ZSn	45,99	4 =	2941,16	47,10
			6243,78	100,00

Sucht man letztere Verbindung völlig zu entwässern, so zersetzt sie sich z. Th. Durch Kochen mit Wasser wird sie unter Bildung von Zinnoxyd entfärbt und es entsteht eine grauweisse Verbindung, die an der Luft rasch Sauerstoff absorbirt und wieder roth wird. — Das Azolitmin erscheint als Oxydationsprodukt des Betaorceins, von dem es sich nur durch O_2 unterscheidet.

Spaniolitmin; lässt sich nicht vom Azolitmin trennen, und man erfährt daher seine Gegenwart nur durch den geringen Stickstoffgehalt; fehlt dieser ganz, so hat man reines Spaniolitmin vor sich. Es ist hellroth, in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether gar nicht löslich; durch Alkalien wird es blau. Die Ammoniakverbindung ist in der Wärme zersetzbar. Mit Metallsalzen entstehen rothe Lacke. Das Spaniolitmin besteht aus:

C	44,54	18 =	1375,83	44,85
H	3,11	14 =	87,35	2,86
O	52,35	16 =	1600,00	52,29
	100,00		3063,18	100,00

Die bei 121° getrocknete purpurrothe Bleiverbindung enthält:

C	12,81	18 =	1375,83	13,69
H	1,09	14 =	87,35	0,75
O	16,10	16 =	1600,00	15,97
PbO	70,00	5 =	6972,50	69,59
	100,00		10035,68	100,00

Bei 82° enthält sie noch 3 aq (3,5 p. c.).

Die purpurrothe, im Lichte allmählig schwarz werdende Silberverbindung enthält:

C	18,92	18 =	1375,83	18,53
H	1,61	14 =	87,35	1,18
O	25,55	19 =	1900,00	25,64
Ag	53,92	3 =	4054,83	54,65
	100,00		7418,01	100,00

Basisch essigsaures Blei fällt aus einer ammoniakalischen Spaniolitminlösung eine azurblaue Verbindung, welche bei 100° 5 p. c. (9 At.) Wasser abgiebt und dann besteht aus:

C	6,58	18 =	1375,83	6,93
H	0,43	14 =	87,35	0,44
O	8,68	16 =	1600,00	8,08
PbO	84 31	12 =	16734,00	84,55
	100,00		19797,18	100,00

Das Spaniolitmin könnte aus dem Azolitmin durch Abgabe von N_2 H_6 und Aufnahme von 6 O entstehen. — Setzt man das Spaniolitmin = C_{26} H_{22} O_{23}, was mit den Analysen gut stimmt, bis auf die rothe Bleiverbindung (die dann $7\frac{1}{2}$ PbO enthielte), so entstünde das Spaniolitmin aus dem Erythrolitmin durch Substitution von H_{22} durch O_{11}.

4) Ueber die Entfärbung der Orseille- und Lacmus-Farbstoffe. Es ist nun erwiesen, dass die in Rede stehenden Farbstoffe ursprünglich roth sind und erst durch Verbindung mit Ammoniak blau werden. Säuren binden das Ammoniak und stellen die rothe Farbe her. Von einer Veränderung des Farbstoffs selbst ist also hierbei keine Rede. Andererseits ist bekannt, dass diese Farbstoffe unter mehrern Umständen ihre Farbe verlieren, theils um sie später an der Luft wieder anzunehmen, theils um weiss zu bleiben. Es fragt sich, ob hier auch blos Verbindungen, oder wirkliche Zersetzungen in Frage kommen. Beim Schwefelwasserstoff und Chlor findet im Allgemeinen nur eine Verbindung statt, und selbst die Einwirkung des Wasserstoffs in *statu nascenti* scheint weniger in einer Entziehung von Sauerstoff, als in einer Hinzufügung von Wasserstoff zu bestehen.

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs. Behandelt man die klare Auflösung der Verbindung eines der genannten Farbstoffe mit einem Alkali mit Schwefelwasserstoff, so entfärbt sie sich, ohne Schwefel abzusetzen. Die Flüssigkeit enthält natürlich ein alkalisches Schwefelmetall. Beim Kochen entweicht der Schwefelwasserstoff und die Flüssigkeit färbt sich röthlich, ohne durch Alkalizusatz die blaue Farbe wieder zu erhalten; zu gänzlicher Austreibung des Schwefelwasserstoffs ist sehr langes Kochen erforderlich. — Schwefelcalcium und Schwefelbaryum entfärben die blauen Lacmusflüssigkeiten erst nach Zusatz einer Säure. — Azolitminbleioxyd geht durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in ein schwarzes Pulver über; Wasser entzieht letzterem bei anhaltendem Kochen nur sehr wenig Azolitmin, aber durch Behandlung mit Alkalien erhält man unter Hinterlassung von reinem Schwefelblei eine blaue Lösung. Das schwarze Pulver ist offenbar eine chemische Verbindung von Schwefelblei mit Azolitmin. — Betaorceinbleioxyd giebt mit Schwefelwasserstoff ebenfalls ein schwarzes Pulver, welches an Alkohol keine Spur abgiebt, aber mit Ammoniak eine purpurrothe Flüssigkeit liefert. Wenn man Betaorceinbleioxyd in Wasser anrührt und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, so entsteht neben dem schwarzen Pulver zugleich eine Verbindnng von Betaorcein mit Schwefelwasserstoff, die in der farblosen Flüssigkeit bleibt. — Zersetzt man die Verbindungen des Azolitmins und Orceins mit Schwefelblei durch Salpetersäure, so entsteht schwefelsaures Bleioxyd ohne Spur von freier Schwefelsäure; es wird also kein Sauerstoff im Farbstoffe hierbei durch Schwefel ersetzt.

Einwirkung des Wasserstoffs in *statu nascenti* (womit wohl die Entfärbungen durch Zinnoxydul, Eisenoxydul u. s. w. wesentlich übereinkommen). Stellt man in eine durch Salzsäure schwach angesäuerte Auflösung von Orcein in Ammoniak einen Zinkstreifen, so entfärbt sich die Flüssigkeit. Setzt man dann Ammoniak zu, so fällt ein weisser Körper, Leucorcein-Zinkoxyd, nieder. Flüssigkeit und Niederschlag aber werden an der Luft äusserst schnell wieder roth. Selbst bei vollkommenstem Luftausschluss gelingt es nicht, das Leucorcein-Zinkoxyd völlig ungefärbt für die Analyse zu bekommen.

C	31,80	18 =	1375,83	32,41
H	4,66	28 =	174,71	4,13
N		2 =	177,04	27,77
O		10 =	1000,00	
ZnO	34,81	3 =	1509,68	35,69
			4237,26	100,00

Man analysirte zur Vergleichung gewöhnliches Betaorcein-Zinkoxyd und erhielt:

C	30,53	18	=	1375,83	30,95
H	4,02	28	=	174,71	3,95
N		2	=	177,04	31,03
O		12	=	1200,00	
ZnO	33,72	3	=	1509,68	34,07
				4437,26	100,00

Letztere Verbindung ist ganz der Kupferoxydverbindung analog und enthält noch 3 At. Wasser, $= C_{18}\ H_{20}\ N_2\ O_8 + 3\ ZnO + 4$ aq. — Erhitzt man das Leucorcein-Zinkoxyd bei 138° in einem Strome von Kohlensäuregas, so verliert es 5,48 p. c. Wasser = 2 Atome; die trockne Verbindung ist also $= C_{18}\ H_{24}\ N_2\ O_8 + 3\ ZnO$; sie unterscheidet sich somit durch Aufnahme von 4 H vom Orceinzinkoxyd.

Azolitmin wird auf ähnliche Weise entfärbt, doch sind die Produkte so leicht oxydirbar, dass an ein Isoliren nicht zu denken ist. Versetzt man indess eine Auflösung von Azolitmin in Ammoniak mit Zinnchlorür, so entsteht ein purpurrother Niederschlag von folgender Zusammensetzung:

C	29,86	18	=	1375,83	30,03
H	3,55	24	=	149,75	3,28
O		14	=	1400,00	30,63
N		2	=	177,04	3,85
Sn	33,22	2	=	1470,59	32,21
				4573,21	100,00

Wird dieses Salz mit etwas Wasser und Salzsäure gekocht, so wird es weisslich; es bildet sich Leucazolitmin und Zinnoxyd; letzteres scheidet sich z. Th. ab, z. Th. bleibt es mit dem Leucazolitmin verbunden. Die Verbindung ist jedoch nie weiss genug zur Analyse. Zertheilt man sie in Wasser und lässt sie an der Luft stehen, so bildet sich ein scharlachrother Lack, der, bei 100° getrocknet, folgende Zusammensetzung besitzt:

C	27,93	18	=	1375,83	28,77
H	3,66	24	=	149,75	3,14
O		16	=	1600,00	33,54
N		2	=	177,04	3,69
Sn	31,48	2	=	1470,59	30,86
				4773,21	100,00

Bei 138° verliert sie noch 4,5 p. c. oder 2 At. Wasser.

Schweflige Säure und ihre Salze, obgleich kräftige Desoxydationsmittel, wirken nicht auf die Lacmusfarbstoffe.

Einwirkung des Chlors. In Wasser vertheiltes oder in Ammoniak gelöstes Betaorcein wird durch Chlorgas entfärbt und in eine bräunlichgelbe, in Wasser unlösliche Substanz verwandelt. Dieses Chlororcein ist in

Alkohol und Aether löslich, in Ammoniak mit brauner Farbe. Durch Säuren wird es aus der ammoniakalischen Lösung nicht unverändert wieder gefällt; mit Metallsalzen giebt die ammoniakalische Lösung Niederschläge. - Das Chlororcein ist eine Verbindung von Betaorcein mit Chlor ohne alle Substitution oder Abscheidung:

C	40,35	39,82	18 =	1375,83	40,86
H	4,38	4,31	20 =	124,79	3,72
O			8 =	800,00	29,07
N			2 =	177,04	
Cl	27,00	26,00	4 =	885,30	26,35
				3362,96	100,00

Wenn man Chlororcein in Kalilauge oder Ammoniak löst, so bildet sich etwas Chlormetall. Säuren fällen einen dunklen, dem Chlororcein sonst ähnlichen, aber in Bezug auf den Chlorgehalt sehr veränderlichen Körper. Das Chlororcein scheint anfänglich unverändert gelöst zu werden, später aber unter Bildung von Chlormetall in eine löslichere und eine unlöslichere Verbindung zu zerfallen. Der löslichere Antheil enthielt 13,15 Cl, 41,51 C, 4,33 H. — Dieses Verhalten spricht nicht für das aus blosser Ansicht der Formeln hervorgehende Verhältniss des Betaorceins als Radical (Phoenyl, Phy) zum Azolitmin, Leucorcein und Chlororcein.

Auch Azolitmin wird durch Chlor in einen gelben, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether löslichen, in Alkalien löslichen und daraus durch Säuren wieder fällbaren, mit Metalloxyden verbindbaren Körper verwandelt. Dieses Chlorazolitmin besteht aus:

C	43,95	43,13	18 =	1375,83	44,04
H	4,70	4,59	20 =	124,79	4,01
N			2 =	177,04	37,75
O			10 =	1000,00	
Cl	13,96	14,68	2 =	442,65	14,20
				3120,31	100,00

Erythrolitmin giebt durch Chlor ein lederfarbiges, in seinem Verhalten den oben beschriebenen Verbindungen ganz ähnliches, aber etwas abweichend zusammengesetztes Chlorerythrolitmin:

C	57,24	57,51	52 =	3974,62	57,82
H	8,15	8,22	88 =	549,09	8,02
O	27,56	27,62	19 =	1900,00	27,71
Cl	7,05	6,65	2 =	442,65	6,45
				6866,36	100,00

Es scheinen also hier zwei Aequivalente Erythrolitmin unter Abgabe von Sauerstoff 1 Aeq. Chlor aufgenommen zu haben. Gleichzeitig entsteht

ein in Wasser löslicher Körper. Der unlösliche ist wahrscheinlich eine Verbindung von unverändertem Erythrolitmin mit dem eigentlichen Chlorerythrolitmin, welches dann = $C_{26}\ H_{44}\ O_7\ Cl_2$ sein würde.

Diese vom Verhalten anderer organischen Körper zu Chlor so sehr abweichenden Erscheinungen der beschriebenen Farbstoffe sind sehr interessant und nähern diese Farbstoffe sehr den unorganischen Körpern. *(Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. II. p.* 5—36 und 129 ff.)

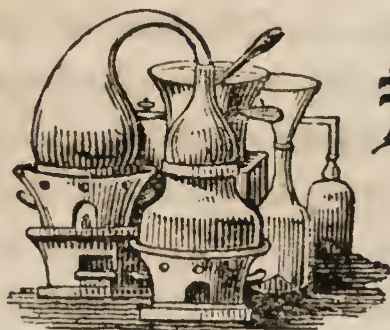
Kleinere Mittheilungen.

Verhalten des Alloxans zu kochendem Wasser. Wenn man nach Wöhler und Liebig eine concentrirte Alloxanlösung kocht, so erfolgt anhaltende Entwicklung von Kohlensäure; Baryt giebt dann einen tiefblauen Niederschlag und kohlensaures Ammoniak liefert reichlich Murexid. Beim Erkalten setzt sich Alloxantin ab, und sättigt man die Mutterlauge mit Ammoniak, so erhält man oxalursaures Ammoniak. *(Ann. der Ch. u. Pharm. XXXVIII. S.* 357.)

Stickstoffquecksilber hat Plantamour dargestellt. Es ist ein fürchterliches Knallpräparat, aber nicht so empfindlich, wie Jodstickstoff; dunkelbraun, pulvrig, frei von Wasserstoff; explodirt über 200°. *(Journ. f. pr. Chem. XXIII. p.* 230.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



28. August 1841. №. 37.

Redaction: *Dr.* **A. Weinlig.**

Darstellung des kohlensauren Eisenoxyduls, von R. Brandes.

Der Verf. empfiehlt folgende leicht und schnell ausführbare Methode, das kohlensaure Eisenoxydul in einer Verbindung mit Honig (wie Vallet) darzustellen:

Man bereitet schwefelsaures Eisenoxydul, indem man 500 Th. gutes schwefelsaures Eisen in 550 Th. destill. Wasser in der Siedhitze auflöst, dann 8 Th. Eisenfeile zusetzt und nach einigem Umschütteln die Auflösung in eine Flasche filtrirt, in der sich eine Mischung von 375 Th. Alkohol von 75 p. c. und 8 Th. Schwefelsäure befindet; man schüttelt um, damit sich keine grossen Krystalle bilden, sammelt das weisse Krystallmehl auf einem Filter und lässt es nach Auswaschen mit Spiritus trocknen.

5 Unzen reines krystallisirtes kohlensaures Natron werden in 20 Unzen gekochtem destillirten Wasser, dem 1 Unze gereinigter weisser Honig zugesetzt ist, in der Wärme aufgelöst, und die Auflösung wird nach dem Aufkochen noch warm in eine Flasche gegeben, die davon ganz angefüllt wird.

Man giebt jetzt 4 Unzen des oben bemerkten schwefelsauren Eisenoxyduls in eine Flasche und übergiesst dieses mit 20 Unzen zuvor gekochtem und ebenfalls mit einer Unze gedachten Honigs vermischtem, noch heissem destillirten Wasser. Die Flasche, worin man diese Auflösung macht, muss so gross sein, dass sie die Auflösung des kohlensauren Natrons noch aufnehmen kann und davon ganz angefüllt wird.

Hierauf giesst man die kohlensaure Natronauflösung in die des Eisensalzes, verkorkt die Flasche fest und schüttelt um. Sollte die Flasche nicht ganz voll geworden sein, so füllt man sie mit heissem destill. Wasser an. Es bildet sich ein fast völlig weisser Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul. Man stellt die Flasche ruhig hin, bis der Niederschlag eine dichte feste Lage gebildet hat, und nimmt darauf die überstehende klare Flüssigkeit mit einem Heber ab, aber nur so weit, dass der Niederschlag noch mit einer dünnen Schicht Flüssigkeit überdeckt bleibt, füllt die Flasche wieder mit gekochtem destillirten Wasser an, dem man wiederum 1 Unze gedachten Honigs zugesetzt hat, schüttelt um und lässt die verkorkte Flasche dann ruhig stehen, bis der Niederschlag sich wieder fest abgesetzt hat, worauf die überstehende klare Flüssigkeit durch den Heber abgenommen wird. Dieses Auswaschen wird noch einige Male wiederholt. Ist es vollendet, so spült man den Niederschlag mit möglichst wenigem heissen Wasser in einen kleinen leinenen, mit Honig imprägnirten Beutel und legt diesen zwischen zwei grosse Schwämme, Pferdeschwämme, worin das Wasser schnell einzieht, drückt diese sofort aus, legt den Beutel wieder dazwischen und verfährt auf diese Weise, bis die Schwämme, auch bei stärkerem Druck und Pressen, kein Wasser mehr ausziehen.

Während dieser Zeit lässt man 2 Unzen weissen Cubahonig abdampfen, um daraus den grössten Theil Wasser zu entfernen. Der Honig verliert hierbei auf die Unze ungefähr $1\frac{1}{2}$ Drachmen, auf zwei Unzen also 3 Drachm. Den auf erwähnte mechanische Weise vom Wasser möglichst befreiten Niederschlag bringt man mit dem Honig zusammen, vermischt damit $\frac{1}{2}$ Unze Althewurzelpulver, bringt das Ganze zu einer Pillenmasse, die man in dünne Stangen ausrollt, in diesem Zustande in mässiger Wärme austrocknen lässt und dann in festschliessenden Gläsern aufbewahrt.

Die erhaltene Masse wiegt im Durchschnitt 3 Unzen und 5 Drachm. oder 1740 Gran.

Nach einer Untersuchung enthält das Präparat in 100 Theilen: 51,4 Honig und Althewurzelpulver, 1,6 Eisenoxyd und 47,0 kohlens. Eisenoxydul. — Die ausgerollte Masse ist gelblichgrün, etwas hygroskopisch, daher in trocknen Gläsern — vielleicht am besten gleich in Pillen formirt und mit Zimmtpulver conspergirt — aufzubewahren. Ein Gallertüberzug der Pillen würde nicht unzweckmässig sein. Nach mehrmonatlicher Aufbewahrung brauste das Präparat noch eben so stark mit Salzsäure, und die Lösung gab mit kohlensaurem Natron einen weissen Niederschlag. — Völliges Austrocknen der Masse ist nöthig, weil sie sonst leicht schimmelt.

Da in der Natur das kohlensaure Eisenoxydul so häufig in Verbindung mit kohlensauren Erden vorkommt, so suchte der Verf. zu ermitteln, ob man

nicht, indem man gemischte Lösungen von Erdsalzen und Eisenoxydulsalzen durch kohlensaure Alkalien fällte, Niederschläge von ähnlicher Stabilität erhalten würden. Man erhielt durch Fällung von Gemengen aus 1 At. Eisenvitriol und 1, 2 und 3 At. schwefelsaurer Magnesia mittels kohlensaurem Natron in der Hitze weisse Niederschläge, die nach dem Auswaschen mit abgekochtem Wasser und Trocknen viel Eisenoxyduloxyd enthielten — bei 3 At. Magnesia sogar fast nur Eisenoxyd. Versuche mit Kalksalzen gaben ähnliche Resultate. *(Arch. der Pharm. XXV. p.* 66—74.)

Ueber Darstellung von Bleipflastern mittels Elainsäure, von Dufft.

Die als „Elain" im Handel vorkommende Oelsäure der Stearinkerzenfabriken eignet sich sehr zu Auflösung der Bleioxyde. Der Verf. fand, dass 10 Theile feingeriebene Silberglätte und 27 Th. Elainsäure, wenn man dieselben auf gewöhnliche Weise, wie bei Bereitung des *Empl. Lithargyri simpl.* behandelt, binnen wenig Minuten ein Pflaster liefern, welches, mit Ausnahme der etwas dunkleren Farbe, alle Eigenschaften eines guten Bleipflasters besitzt, und nicht allein dieses, sondern, weil es ganz besonders gut klebt, auch das *Empl. adhaesivum* ersetzen kann.

Jeder ältere Apotheker wird sich erinnern, wie mühselig und langwierig sonst die Bereitung des Bleiweisspflasters war, ehe die Pharmakopöe einen Zusatz von Silberglätte erlaubte, und selbst mit diesem Zusatze dauert die Arbeit oft noch mehrere Stunden. Die Elainsäure hingegen löst auch das Bleiweiss (welches natürlich ganz rein sein muss) in eben so kurzer Zeit auf, und 7 Th. Elainsäure und 8 Th. Bleiweiss liefern, gleichviel ob man mit grösseren oder kleineren Quantitäten arbeitet, binnen 10 Minuten ein Pflaster von der schönsten Consistenz.

Dasselbe entspricht vollkommen dem nach der preuss. Pharmakopöe bereiteten Pflaster, indem es wie dieses noch einen Antheil von unzersetztem kohlensauren Blei enthält und überdies eben so weiss ist. Soll alles Bleiweiss aufgelöst werden, so ist nur ein grösseres Verhältniss von Elainsäure zu nehmen, und man wird ein eben so schönes, nur etwas weniger weisses Pflaster erhalten.

Ein grosser Vortheil bei der Bereitung der Bleipflaster mittels Elainsäure ist noch der: dass man einen grossen Zusatz von Wasser nehmen kann, ohne die Arbeit dadurch zu verlängern.

Wackenroder äussert sich über die Qualität der Dufft'schen Produkte folgendermassen: Das Bleiweisspflaster finde ich vorzüglich schön,

und ich wüsste nicht, wie man dasselbe von dem nach der preuss. Pharm. bereiteten Pflaster im frischen Zustande sicher unterscheiden könnte. Dagegen scheint mir das Silberglättepflaster doch von unserm gewöhnlichen *Empl. Lith. simpl.* merklich verschieden zu sein, was aber keine Einwendung gegen die Brauchbarkeit desselben überhaupt sein kann und soll. Das gelbbräunliche Pflaster ist an den Kanten durchscheinend und beim Erweichen zwischen den Fingern nimmt es eine gleichsam fettige Beschaffenheit an, ähnlich einer bei langem Aufbewahren zähe gewordenen Bleisalbe. Das aus 10 Theilen Silberglätte und 24 Th. Elainsäure bereitete Pflaster ist aber härter und bleibt beim Erweichen auch klebender. Uebrigens ist immer zu bedenken, dass das gewöhnliche Silberglättepflaster eine Composition eigener Art ist, die man nicht ganz wird ersetzen können durch andere nur ähnliche Mischungen, z. B. durch das aus Bleizucker und Seife durch Fällung bereitete Bleioxydpflaster. (*Arch. der Pharm. XXV. p.* 74 — 77.)

Dr. Elsner über die chemischen Reactionen der im Handel vorkommenden Chinasorten.

Die Chinasorten, mit denen folgende Versuche angestellt sind, waren aus einem der grössten Handlungshäuser Breslau's bezogen, und ihre pharmakognostische Diagnostik stimmte ganz mit der Bezeichnung überein, unter welcher der Verf. sie von dem Handlungshause erhalten hatte. Er untersuchte das kalte Infusum und das Decoct jeder einzelnen Sorte insbesondere, und hat die Resultate überblicklich dargestellt. Das Infusum war bereitet, indem ℥β gröblich gepülverte Chinarinde mit kaltem destillirten Wasser zwölf Stunden lang in Berührung gelassen und dann filtrirt wurde. Das Decoct wurde aus ℥β gröblich gepülverter Rinde mit ℥vjjj destillirtem Wasser bis zu ℥jv eingekocht und erkaltet den Reactionsversuchen unterworfen.

1) *China regia vera.* (Bedeckte Mittelröhren mit Querrissen.)

	Farbe.	Absatz.	Reaction.	Geschmack.	Leim.	Eisenchlorid.	Gallus-T.	Oxals. Amm.	*Tart. stib.*
Kaltes Infusum.	klar, weingelb wie Franzwein.		schwach sauer.	rein bitter.	starke weisse Trübung.	auch wenig Lösung, dunkelgrüne Färbung, durch eine grössere Menge der Lösung ein brauner N.	starker Niederschlag.	starker Niederschlag.	starker Niederschlag.
Decoct.	heiss, gelbröthlich, braun, kalt, milchig gelbbraun.	stark.	stark bitter.	schwach bitter.	starker käsiger gelbbrauner Niederschlag, das Decoct war fast farblos.	starker braungrüner Niederschlag.	starker Niederschlag, das Decoct wird farblos.	starker Niederschlag.	sehr starker fleischfarbiger Niederschlag.

2) *China regia vera.* (Unbedeckte Stücke.)

	Farbe.	Absatz.	Reaction.	Geschmack.	Leim.	Eisenchlorid.	Gallus-T.	Brechweinst.	Oxals. Amm.
Kaltes Infusum.	wie heller Franzwein.	keiner.	schwach sauer.	bitter.	geringe weisse Trübung.	durch wenig Solution, bouteillengrau	starke Trübung.	weisser Niederschlag.	schwache Trübung.

	Farbe.	Absatz.	Reaction.	Geschmack.	Leim.	Eisenchlorid.	Gallus-T.	Brechweinst.	Oxals. Amm.
Decoct.	h e i s s, gelb-röthlich braun, k a l t, nicht milchig, fast klar, gelb-braun.	stark.	schwach sauer.	bitter.	der Niederschlag heller und gelber u. schwächer als bei No. 1, nicht klar werdend.	starker brauner Niederschlag.	starker Niederschlag, das Decoct wird ganz klar.	starker Niederschlag.	starker Niederschlag.

3) *China fibrosa flava.* (Flache Stücke.)

	Farbe.	Absatz.	Reaction.	Geschmack.	Leimlösg.	Eisenchlorid.	Gallus-T.	Brechweinst.	Oxals. Amm.
Kaltes Infusum.	wie heller Franzwein.	keiner.	schwach sauer.	rein bitter.	milchige Trübung.	bouteillengr. Färbung ohne Niederschlag.	starke Trübung, später Niederschlag.	Trübung.	wolkige Trübung.
Decoct.	h e i s s gelbbraun, k a l t lehmfarbig, milchig.	sehr stark.	sauer.	sehr bitter.	sehr starker Niederschlag, das Decoct wird fast klar.	sehr starker braungrüner Niederschlag.	sehr starker Niederschlag, das Decoct wird fast klar.	sehr starker Niederschlag, das Decoct wird fast klar.	sehr starker Niederschlag, das Decoct fast wasserklar werdend.

4) *China fusca Huamalies.* (Braune feingerollte Stücke.)

	Farbe.	Absatz.	Reaction.	Geschmack.	Leimlösg.	Eisenchlorid.	Gallus-T.	Brechweinst.	Oxals. Amm.
Kaltes Infusum.	sehr wenig gelb gefärbt.	keinen.	sauer.	bitter.	mässig trübe.	bouteillen-grün.	starker Niederschlag.	geringe wolkige Trübung.	Trübung.
Decoct.	heiss schmutzig gelbbraun, kalt milchig gelbbraun lehmfarbig.	nicht bedeutend.	sauer.	rein bitter.	bedeutender wolkiger Niederschlag.	dunkelgrüner Niederschlag.	starker Niederschlag, das Decoct wurde weingelb.	starker Niederschlag.	schwache Trübung.

5) *China fusca Huanuco.* (Gerollte mittlere Stücke mit Querrissen und grauer Epidermis.)

	Farbe.	Absatz.	Reaction.	Geschmack.	Leimlösg.	Eisenchlorid.	Gallus-T.	Brechweinst.	Oxals. Amm.
Kaltes Infusum.	hellgelb, klar.	keiner.	schwach sauer.	wenig bitter.	sehr schwache Trübung.	bouteillen-grüne Färbung.	starke Trübung.	schwache Trübung.	sehr schwache Trübung.
Decoct.	heiss gelb-röthlichbraun; kalt milchig.	nicht bedeutend.	sauer.	bitter.	wolkige Trübung.	dunkelgrüner Niederschlag.	starker Niederschlag.	starker Niederschlag.	schwache Trübung.

6) *China fusca Loxa.* (Fein gerollte Stücke.)

	Farbe.	Absatz.	Reaction.	Geschmack.	Leimlösg.	Eisenchlorid.	Gallus-T.	Brechweinst.	Oxals. Amm.
Kaltes Infusum.	sehr hellgelb.	keiner.	sauer.	rein bitter.	starker weisser Niederschlag.	bouteillen-grüne Färbung, dann grüne Trübg.	starker weisser Niederschlag.	starker weisser Niederschlag.	weisse Trübung.
Decoct.	heiss gelbbraun; kalt milchig, hellgelb, braun.	sehr wenig.	sauer.	sehr bitter	sehr starker Niederschlag, das Decoct wird gänzlich entfärbt.	starker, braungrüner Niederschlag.	wie bei Leimsolution.	sehr starker weisser Niederschlag.	weisse Trübung.

7) *China flava (Carthagena).* (Flache schwere Stücke.)

Kaltes Infusum.	wenig gelb.	keiner.	bitter.	sauer.	keine Trübung.	ohne Veränderung.	starker Niederschlag.	keine Trübung.	schwache Trübung.

	Farbe.	Absatz.	Reaction.	Geschmack.	Leimlösg.	Eisenchlorid.	Gallus-T.	Brechweinst.	Oxals. Amm.
Decoct.	heiss gelbbraun; kalt, milchig gelbbraun, wie schwaches Decoct. *Chin. reg.*	nicht bedeutend.	bitter.	sauer.	Trübung.	braun, grünliche Trübung.	starker Niederschlag, das Decoct wird weingelb entf.	getrübt.	getrübt.

8) *China rubra vera* (in Röhren).

	Farbe.	Absatz.	Reaction.	Geschmack.	Leimlösg.	Eisenchlorid.	Gallus-T.	Brechweinst.	Oxals. Amm.
Kaltes Infusum.	fast so dunkel wie Malaga.	keiner.	sauer.	bitter.	starke Trübung.	starker schmutzig-grüner N.	keine Veränderung.	schwache wolkige Trübung.	schwache Trübung.
Decoct.	heiss schön roth-braun; kalt trübe, gelb, röthlichbraun.	nicht bedeutend, wie Kermes.	sauer.	stark bitter.	starker röthlicher Niederschlag.	geringer Niederschlag.	starker graugrüner Niederschlag.	geringer Niederschlag.	geringer Niederschlag.

Vergleicht man die oben angeführten qualitativen Reactionsversuche mit denen anderer Autoren, so ergiebt sich sogleich, dass es wohl keinem Zweifel unterworfen sein dürfte, anzunehmen, dass im Handel, zwar unter derselben Namensbezeichnung, dennoch aber rücksichtlich des chemischen Verhaltens sehr verschiedene Chinasorten vorkommen.

Was die Anwendung der Reagentien zur qualitativen Prüfung der Güte einer Chinarinde anlangt, so geht aus den obigen Versuchen hervor, dass vorzugsweise Galläpfeltinctur, oxalsaures Ammoniak (oxals. Kali) und auch Leimlösung eine gute Chinasorte anzeigen, indem sie mit der Abkochung der Infusion starke Niederschläge hervorbringen. Die Wichtigkeit der beiden ersteren Reagentien ist allgemein anerkannt, allein auch der Leimlösung gebührt eine zu beachtende Stelle, indem ein starker Niederschlag mit derselben hervorgebracht, einen bedeutenden Gehalt an gerbstoffsaurem Alkaolid anzeigt; und dass ein Gehalt an Gerbstoff in der Chinarinde ein nicht unwesentlicher Bestandtheil zu sein scheint, beweist die Erfahrung, dass Chinarinden, deren Decoct oder Infusion, durch Gallustinctur gefällt, durch Leimlösung aber nicht gefällt werden, sich gegen Wechselfieber ganz unwirksam gezeigt haben. *(Arch. der Pharm. XXV. p. 77—87.)*

Ueber die Eigenschaften der Mekonsäure, von Wackenroder.

Die krystallisirte Mekonsäure (die Krystallform ist bereits früher beschrieben worden) fühlt sich weich an, ist luftbeständig, ohne Geruch, von schwach saurem, etwas zusammenziehenden Geschmack. Erhitzt man die krystallisirte Mekonsäure in einem Platinlöffel schwach, nicht über 120°, so verliert sie 6 At. aq., ihr Krystallwasser, und wird weiss und undurchsichtig, ohne ihre Krystallform einzubüssen. Wird sie stärker, bis zu 200° erhitzt, so schmilzt sie und entwickelt weisse Dämpfe von Brenzmekonsäure, welche sich beim Entfernen des Löffels aus der Flamme schnell verdichten und als weisse, irisirende Krystallflittern auf der geschmolzenen Säure absetzen. Die geschmolzene Säure, die bekanntlich für Komensäure gehalten wird, hat wegen erlittener theilweiser Zersetzung gewöhnlich eine braune Farbe. Bei weiterer Erhitzung über 200° wird sie zersetzt, wobei weisse, leicht entflammende Dämpfe entweichen und eine geringe Menge leicht und völlig verbrennlicher Kohle hinterbleibt. Wenn man die krystallisirte Mekonsäure in einem Platinlöffel über der Spiritusflamme rasch und stark erhitzt, so schmilzt sie, kocht schnell auf, wobei sie sich bräunt, entwickelt einen nur schwachen brenzlichen Geruch, giebt aber starke, weisse Dämpfe aus, welche leicht entflammen und mit gelber Flamme brennen. Die wenige zurückbleibende Kohle

verbrennt sehr leicht. — Geschieht die Erhitzung in einer unten zugeschmolzenen, knieförmig gebogenen Glasröhre, so entweicht anfangs nur Wasser und es hinterbleibt milchweisses Mekonsäurehydrat. Uebersteigt die Hitze 120° und erreicht sie 150—200°, so schmilzt die Mekonsäure unter Aufschäumen, indem Kohlensäure und Wasser entwickelt werden. Der bräunlich gewordene Rückstand von Komensäure erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Obwohl meistens bei diesem mässigen Erhitzen, so doch vorzüglich erst bei 250° wird ein weisses, blättrig-nadelförmiges Sublimat von Brenzmekonsäure gebildet. Hierbei werden abermals Kohlensäure und Wasser nebst wenig Essigsäure und brenzlichem Oel entwickelt. Wird die Erhitzung fortgesetzt, so färbt sich der schmelzende Rückstand schwarzbraun und verliert die Fähigkeit, beim Erkalten zu krystallisiren. Zugleich macht sich ein schwacher brenzlicher Geruch, ähnlich dem der verbrennenden Weinsäure bemerklich, und das blättrig-strahlige Sublimat der Brenzmekonsäure bekommt eine bräunliche Farbe. In der Glasröhre hinterbleibt ziemlich viel Kohle.

Die sublimirte Brenzmekonsäure schmilzt leicht, schon bei 125° zu einer ölartigen Flüssigkeit, und wird bei etwas höherer Temperatur unzersetzt verflüchtigt. Sie löst sich leicht in kaltem Wasser auf, reagirt ziemlich stark sauer, färbt Eisenchlorid intensiv dunkelroth, ohne dass beim Kochen der Flüssigkeit die Farbe verschwände oder durch chlorigsaures Natron schnell zerstört würde; trübt nicht das salpetersaure Silberoxyd und das neutrale und basische essigsaure Bleioxyd.

Die krystallisirte Mekonsäure ist in kaltem Wasser schwerlöslich, aber schon in 4 Theilen heissem Wasser. Aus der in der Hitze völlig gesättigten Auflösung krystallisirt daher beim Erkalten die meiste Säure heraus. Wird die gesättigte Auflösung anhaltend gekocht, so geht die Mekonsäure bekanntlich in Komensäure über. Die Flüssigkeit wird dabei gelb und dann dunkelbraun gefärbt, ohne Zweifel deshalb, weil Huminsäure (oder auch Ulminsäure nach Mulder) neben Oxalsäure und Kohlensäure gebildet werden. Bei gehöriger Concentration scheidet sich während des Erkaltens die Komensäure als körniges Pulver ab. — Die Löslichkeit der Mekonsäure in Weingeist, Alkohol und Aether bot nichts Bemerkenswerthes dar.

Die gesättigte wässrige Auflösung der Mekonsäure reagirt sowohl in der Wärme, als auch nach völligem Erkalten stark sauer auf Lackmuspapier. Nach mässiger Verdünnung zeigte dieselbe folgende Reactionen:

a) Barytwasser, im Uebermass angewendet, giebt damit einen voluminösen, schleimigen Niederschlag von hellgelber Farbe, der weder auf Zusatz einer noch grössern Menge des Barytwassers, noch auf Zusatz von Wasser verschwindet. Von Essigsäure wird er aber sehr leicht aufgelöst.

b) Kalkwasser bringt einen sehr reichlichen, flockigen, weissen Niederschlag hervor, der in einer grossen Menge des Kalkwassers sich nicht auflöst, aber sehr leicht in Essigsäure.

c) Chlorcalcium bewirkt nur in der nicht stark verdünnten Auflösung einen reichlichen, krystallinischen Niederschlag, wenn man die Flüssigkeit umrührt oder einige Zeit lang stehen lässt. Der einmal entstandene mekonsaure Kalk wird von kaltem Wasser aber nicht ganz wieder aufgelöst, und selbst von Essigsäure nur langsam wieder vollständig in Auflösung gebracht.

d) Neutrales essigsaures Bleioxyd verursacht einen voluminösen, flockigen, schwach gelblichweiss gefärbten Niederschlag. Derselbe löst sich nicht auf in einem Uebermass des Fällungsmittels, in Wasser und in Essigsäure. Von verdünnter Salpetersäure wird er ziemlich leicht aufgelöst. Ist die Salpetersäure mässig concentrirt, so krystallisirt aus der Auflösung später Mekonsäure aus.

e) Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen käsig-flockigen, copiösen, weissen Niederschlag. Zu seiner vollständigen Auflösung bedarf er eine sehr grosse Menge starker Salpetersäure.

f) Salpetersaures Quecksilberoxyd bewirkt einen sehr reichlichen, käsigflockigen Niederschlag von gelblichweisser Farbe. In Wasser und in einem Uebermass des neutralen Fällungsmittels ist er unauflöslich. Essigsäure löst ihn leicht auf, jedoch entsteht in der Auflösung später eine gelbe Trübung. Von Salpetersäure und von Chlornatrium wird er leicht aufgelöst.

g) Salpetersaures Silberoxyd bringt in der selbst stark verdünnten Lösung der Mekonsäure einen w e i s s e n bis gelblichweissen, flockigen Niederschlag hervor, welcher in Essigsäure unauflöslich ist. Von Salpetersäure wird er leicht aufgelöst, beim Kochen der Auflösung entsteht aber eine weisse Trübung von gebildetem Cyansilber. Setzt man Ammoniak im Ueberschuss hinzu und kocht dann die Auflösung, so reducirt sich ein Theil des Silbers.

h) Basisches essigsaures Bleioxyd giebt nur einen schwachen, flockigen Niederschlag von weisser Farbe, der von Essigsäure nicht, von verdünnter Salpetersäure zwar vollständig, jedoch schwierig aufgelöst wird.

i) Neutrales Eisenchlorid, so wie auch Eisenoxydsalze, trüben die wässerige Lösung der Mekonsäure und mekonsauren Salze nicht, färben aber dieselbe und auch die mit Säuren bewirkte Auflösung der unlöslichen mekonsauren Salze i n t e n s i v r o t h, und zwar bald b l u t r o t h, bald c a r m o i s i n r o t h bis p f i r s i c h b l ü t h r o t h, bald b r a u n r o t h, je nachdem die Auflösung, in welcher sich die Mekonsäure befindet, mehr oder weniger davon enthält, oder freie Säuren oder gewisse andere Körper abwesend oder zugegen sind. Die rothe Färbung tritt dann am intensivsten und ausgezeich-

netsten ein, wenn die Auflösungen der Mekonsäure oder der mekonsauren Salze einen mässigen Ueberschuss von Salpetersäure oder Essigsäure enthalten. Sie wird dagegen, obgleich nicht gänzlich verhindert, doch geschwächt durch einen sehr grossen Ueberschuss von Eisenchlorid, von einer Mineralsäure oder von Essigsäure. Aufgehoben wird die rothe Färbung nicht, wenn man die Flüssigkeit nach dem Zusatze des Eisenchlorids kocht mit verdünnter Salpetersäure nebst etwas Alkohol oder Zucker, oder wenn man derselben Goldchlorid hinzufügt. — Die rothe Färbung wird aber verhindert oder, wenn sie entstanden war, schnell wieder ganz aufgehoben durch oxydirende Mittel, welche die Mekonsäure leicht zerstören, namentlich durch chlorige Säure, chlorigsaures Natron und salpetrige Salpetersäure. Weniger wird sie verhindert und langsamer erfolgt die Entfärbung durch desoxydirende Mittel, welche nur auf das Eisenchlorid einwirken. Daher wird durch Schwefelwasserstoff erst ganz allmählig die rothe Farbe zerstört unter Fällung von Schwefel; durch schweflige Säure wird sie selbst beim Kochen nur wenig aufgehoben, und noch weniger durch Oxalsäure, aber vollständig durch oxalsaures Kali in der Siedhitze, wie dieses aus dem verschiedenen Verhalten der Oxalsäure und ihrer Salze zum Eisenchlorid von selbst folgt. Zinnchlorür bewirkt dagegen sogleich ein Verschwinden der rothen Farbe, wobei, wenn kein Ueberschuss von Salzsäure vorhanden war, eine weisse Trübung von Zinnoxyd entsteht. Nach allen diesen Entfärbungen tritt die rothe Farbe wieder ein, wenn man aufs Neue Eisenchlorid hinzusetzt; wenn man aber anstatt dessen durch oxydirende Mittel die Farbe aufs Neue hervorzurufen versucht, so erscheint sie entweder gar nicht, oder nur ephemer und sehr schwach, weil durch diese Mittel, wie oben angeführt worden, die Mekons. gleichzeitig zerstört wird.

Die Mekonsäure wird beim Kochen mit concentrirtem Aetzkali verwandelt in Oxalsäure, Kohlensäure und eine dunkelbraune Materie, welche ohne Zweifel der Huminsäure verwandt ist. Die Mekonsäure verhält sich daher auch in dieser Hinsicht ganz ähnlich der Gallussäure, Eichengerbsäure und Catechusäure.

Von verdünnten ätzenden Alkalien wird sie leicht aufgelöst mit gelber Färbung der Flüssigkeit. Auch von kohlensauren und essigsauren Alkalien wird sie beim Erwärmen in Menge aufgelöst. Aus diesen nicht allzustark verdünnten Auflösungen wird die Mekonsäure durch Mineralsäuren allmählig wieder gefällt in glimmerartigen Blättchen, die sich in hinzugefügtem Wasser ziemlich leicht auflösen, wenn Schwefelsäure oder Salzsäure zur Fällung angewendet werden, weniger leicht aber, wenn Salpetersäure die Abscheidung der Mekonsäure bewirkte. Essigsäure hingegen kann die Mekonsäure aus ihren alkalischen Auflösungen überhaupt nicht niederschlagen.

Die neutrale Auflösung der mekonsauren Alkalien ist farblos, und zeigt, insbesondere die des mekonsauren Natrons, von mittlerer Concentration, folgendes ausgezeichnete Verhalten gegen Reagentien:

1) Chlorbaryum bewirkt einen flockigen, weissen, im Uebermass des Fällungsmittels unauflöslichen Niederschlag, der von Wasser nur unvollständig, von Essigsäure aber sehr leicht aufgelöst wird.

2) Chlorcalcium giebt einen pulvrig-krystallinischen Niederschlag, jedoch nur dann, wenn die Auflösung nur wenig verdünnt ist und umgerührt wird. Von überschüssigem Chlorcalcium wird der gefällte mekonsaure Kalk gar nicht, von Wasser nur unvollständig, von Essigsäure aber schnell aufgelöst.

3) Neutrales essigsaures Bleioxyd bringt einen flockigen, voluminösen, gelblichweissen Niederschlag hervor, welcher weder von einem Uebermass des Fällungsmittels, noch von Wasser oder Essigsäure aufgelöst wird. Selbst von Salpetersäure wird er nur ziemlich schwer aufgelöst.

4) Salpetersaures Quecksilberoxydul erregt einen grossflockigen, copiösen, blassgelben Niederschlag, der weder im Uebermass des Fällungsmittels, noch in Wasser auflöslich ist. Auch von Salpetersäure wird eine sehr grosse Menge erfordert, um ihn vollständig aufzulösen.

5) Salpetersaures Quecksilberoxyd erzeugt einen flockigen, copiösen, schwach gelblichweissen Niederschlag. In einem Uebermass des Fällungsmittels ist derselbe eben so unauflöslich als in Wasser. Von Essigsäure und von Salpetersäure wird er ziemlich leicht aufgelöst, und sehr leicht von Chlornatrium.

6) Salpetersaures Silberoxyd giebt mit mekonsauren Alkalien einen copiösen, flockigen, citronengelben Niederschlag. Er ist unauflöslich in einem Uebermass des Fällungsmittels, in Wasser und in Essigsäure, aber leicht auflöslich in verdünnter Salpetersäure.

7) Schwefelsaures Kupferoxyd verursacht einen flockigen, bläulichweissen Niederschlag, in verdünnten Auflösungen der mekonsauren Alkalien aber erst nach einigem Stehen. Von Wasser wird der Niederschlag nicht aufgenommen. Ein Uebermass des schwefelsauren Kupferoxyds löst ihn zwar anfangs auf, scheidet aber später wieder einen Niederschlag ab. Von verdünnter Essigsäure wird er nur langsam vollständig, von Salpetersäure aber schnell aufgelöst.

8) Schwefelsaures Zinkoxyd bringt einen copiösen, weissen Niederschlag hervor, der sich sowohl in einem Uebermass des Fällungsmittels, als auch in Wasser unauflöslich erweist. Von Essigsäure wird er sehr langsam, und vollständig erst von einer grossen Menge Essigsäure, dagegen von Salpeters. leicht aufgelöst.

9) Schwefelsaures Eisenoxydul erregt keine Trübung und keine Färbung in der Auflösung der mekonsauren Alkalien. In Berührung mit der Luft wird jedoch die Flüssigkeit schnell gelbroth und späterhin dunkelroth gefärbt, während sie sich trübt.

10) Zinnchlorür giebt einen weissen, im Uebermass des Zinnchlorürs sehr leicht wieder verschwindenden Niederschlag. *(Arch. der Pharm. XXV. p. 167 — 176.)*

Kleinere Mittheilungen.

Bleiglätte. Schon seit mehr als 60 Jahren bis auf die neueste Zeit hat der Satz: dass Bleiglätte „halbgeschmolzenes Bleioxyd" sei, in mehrern Lehrbüchern fortgeerbt. Das vollkommen geschmolzene Bleioxyd soll dagegen eine glasige Masse bilden. — Die Bleiglätte ist aber vollkommen geschmolzenes Bleioxyd (mit einem geringen Mennigegehalt und andern unbedeutenden Beimengungen) und das sogenannte vollkommen geschmolzene Bleioxyd ist kein Bleioxyd mehr für sich, sondern ein Bleioxydsilicat, und bildet als solches eine mehr oder weniger durchsichtige Masse, das Bleiglas. Man kann sich von der Wahrheit des eben Gesagten leicht überzeugen, wenn man einen Platindraht und reines salpetersaures Bleioxyd anwendet und durch Erhitzen aus dem letztern Bleioxyd erzeugt. Man mag dieses am Platindrahte in noch so hoher Temperatur dünnflüssig machen, stets bildet es beim Erkalten eine undurchsichtige polyëdrische blätterige, der Glätte ganz ähnliche Masse. Das sogenannte Bleiglas dagegen erhält man durch Hinzufügen von ganz wenig Kieselsäure oder kieselsäurehaltigen Stoffen zum reinen Bleioxyd; eben so auch, wenn man Bleioxyd einige Zeit, besonders in hoher Temperatur, in gewöhnlichen Thontiegeln schmilzt. *(Biewend im Journ. für pr. Chem. XXIII. p. 250 — 251.)*

Verhalten der Titansäure gegen Reagentien, nach Biewend. Das Titansäurehydrat wurde in wenig Chlorwasserstoff gelöst und dann, mit einer bestimmten Menge Wasser verdünnt, gegen folgende Reagentien geprüft: Ammoniak bewirkt bei 23600facher Verdünnung des Titansäurehydrats nach einer halben Minute noch deutlichen flockigen Niederschlag; bei 59000facher Verdünnung nach 4 Minuten, und selbst bei 118000facher Verdünnung noch nach 12 Stunden einen deutlichen Niederschlag. Eisenkaliumcyanür fällt bei 236facher Verdünnung des Titansäurehydrats nach wenigen Augenblicken stark, bei 472facher Verdünnung erst nach 2 Minuten, und bei 4720facher Verdünnung war selbst nach 12 Stunden nur geringe Trübung ohne Niederschlag entstanden. Eisenkaliumcyanid fällt schon bei 236facher Verdünnung des Titansäurehydrats nicht gleich, und bei 472- bis 944facher Verdünnung entsteht erst nach 2 — 3 Stunden eine geringe grünblaue Fällung (zum Theil durch Zersetzung des Reagens). *(Journ. f. pr. Chem. XXIII. p. 251 — 452.)*

Alkalische Reaction der Braunkohlenasche und des Gypses, nach Biewend. Die Asche der eigentlichen Braunkohlen zeigt wohl nie einen Alkaligehalt. Dessenungeachtet kann diese Asche deutlich alkalisch

auf geröthete Pflanzenfarben reagiren. Bei Untersuchung einer Braunkohlenasche, die kein Kali enthielt, fand sich, dass die alkalische Reaction derselben von Gyps herrührte, den jene Asche in bedeutender Quantität enthielt. Man kann sich leicht von der alkalischen Reaction des gebrannten Gypses überzeugen, wenn man ein Stückchen blätterigen Gyps (sogenanntes Marienglas) einige Augenblicke in eine Weingeistflamme hält, wo es weiss wird und sich aufblättert, indem es Wasser verliert, und das Stückchen nach dem Erkalten auf ein geröthetes Lackmuspapier legt und beides mit ein paar Tropfen Wasser benetzt. Bald wird das Papier stark gebläut werden, von der Stelle aus, wo der Gyps liegt. *(Journ. f. pr. Chem. XXIII. p. 252.)*

Uran. PLANTAMOUR hat das durch Wasserstoff reducirte Uran untersucht. Es ist in der That ganz frei von Sauerstoff und wird durch Kalium nicht im geringsten verändert. Die Abweichung seiner spec. Wärme lässt sich also nicht etwa dadurch erklären, dass es noch Sauerstoff enthalte. *(Journ. für pr. Chem. XXIII. p. 230.)*

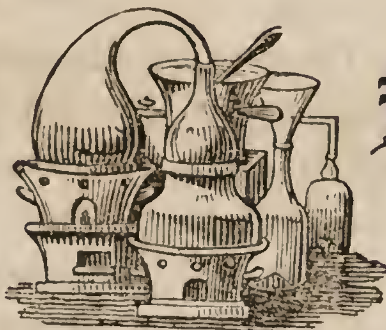
Stickstoffbestimmung. BERZELIUS und PLANTAMOUR sind mit Versuchen beschäftigt, den Stickstoff so zu bestimmen, dass sie die Körper mit Kalihydrat glühen und das gebildete Ammoniak in Salzsäure auffangen. Um sich gegen Cyanbildung zu verwahren, haben sie mit Cyanverbindungen angefangen und gefunden, dass diese beim Glühen mit Kalihydrat ebenfalls allen Stickstoff als Ammoniak entwickeln. *(Journ. f. pr. Ch. XXIII. p. 231.)*

Kümmelpflaster. Dieses in Sachsen so beliebte, in der That auch bei Anschwellungen und Verhärtungen mit und ohne Entzündung, Hühneraugen u. s. w. recht anwendbare Pflaster, welches, der Aufschrift der Schachteln nach, von den Gebr. JAHN zu Neusa im Schwarzburgischen in den Handel gebracht wird, ist nach MARTENS der Hauptsache nach ein mit Butter oder Oel bereitetes, bis zur braunrothen Farbe erhitztes, etwas Harz, Wachs und vielleicht ein wenig Ammoniakgummi enthaltendes Bleipflaster. *(Summar. 1841. S. 305.)*

Zersetzung harnsaurer Alkalien beim Glühen. Beim Glühen unter möglichst vollkommnem Luftzutritt lassen nach LIPOWITZ die harnsauren Alkalien reine kohlensaure Alkalien ohne Spur von Cyan und Ammoniak zurück. Es ist aber eine sehr sorgfältige Leitung der Verbrennung nöthig, sonst bildet sich Cyan und Cyansäure und deren Zersetzungsprodukte. *(Ann. der Chem. und Pharm. XXXVIII. S. 356.)*

Grana Paradisi. Nach MARTIUS sollen bekanntlich die *Grana Paradisi*, die unreifen Samen ohne Kapseln, die *Banda-Cardamomen* dagegen die reifen Samen mit Kapseln derselben Pflanze sein. R. BRANDES erhielt durch MEIN eine vollständige Paradieskörnerfrucht mit Kapsel, und fand dieselbe doch von den *Banda-Cardamomen* verschieden. Letztere sind mehr rund eiförmig und die Samen darin, von ölgrüner Farbe und glänzender glatter Oberfläche, schmecken weniger brennend als Paradieskörner. MEINS Kapsel war lang und schmal, mehr walzenförmig und die Samen darin unzweifelhaft Paradieskörner. *(Arch. der Pharm. XXV. p. 347—348.)*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central  Blatt.

4. Septbr. 1841. №. 38.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Bolle über die Kaffeegerbsäure und einige davon abhängende Eigenschaften der rohen Kaffeebohnen.

Wenn man die rohen Kaffeebohnen mit destillirtem oder Fluss- oder Regenwasser übergiesst und in der Wärme digerirt, so erhält man eine fahle, etwas trübe Flüssigkeit, die unter keinem Umstande ihre Farbe verändert sondern nur trüber wird und zuletzt schimmelt. Nimmt man aber, statt der bezeichneten Wässer, gemeines (das an Kalksalzen, besonders an kohlens. Kalk reich ist), so zeigt die Flüssigkeit anfangs keine besondere Eigenschaften, wird aber bald, und schneller bei fortgesetzter Digestion, schön smaragdgrün, später blaugrün, und zuletzt scheidet sich ein in der Flüssigkeit suspendirtes Pigment von blauer Farbe ab, während diese selbst gelb wird. Es wollte nicht gelingen, diesen blauen Farbenkörper in solcher Menge und in solchem Zustande zu gewinnen, dass er zu einer Untersuchung geeignet war; immer setzte er sich mit der gelben Flüssigkeit, weil diese sehr langsam durchs Filtrum ging, an dieses an, es überziehend wie ein Lack.

Ursache dieser Färbung des gemeinen Brunnenwassers durch die rohen Kaffeebohnen ist die von Pfaff entdeckte Kaffeegerbsäure. Da nach Pfaff's Erfahrungen im wässrigen Kaffeeauszug durch eine Auflösung des Bleizuckers bis zu einer gewissen Grenze hin ein Niederschlag hervorgebracht wird, über welche hinaus der Bleiessig noch einen Niederschlag hervorbringt, diese Niederschläge aber bei der ferneren Behandlung ein gleiches Resultat gewähren, so schlug der Verf. einen, durch Verdrängung bereiteten Auszug der rohen

Kaffeebohnen mit Bleiessig allein nieder. Der erhaltene schwefelgelbe Niederschlag, welcher auch in kaltem Wasser nicht unbedeutend auflöslich ist, wurde genügend ausgewaschen, in Wasser suspendirt und Hydrothiongas hindurchgeleitet. Vor dem Filtriren zur Absonderung des Schwefelbleies wurde die Flüssigkeit etwas eingedampft. Die von ihm durchs Filtrum getrennte, fast ganz farblose Flüssigkeit wurde mit animalischer gereinigter Kohle abermals etwas eingedampft und wiederum filtrirt. Das Filtrat, das beim Eindampfen bis zur starken Syrupsconsistenz braun oder doch braungelb wurde, wurde in Alkohol von 75 p. c. R. aufgeweicht, abermals aufs Filtrum gebracht und auf diesem noch mit gleich starkem Alkohol ausgewaschen. Auf dem Filter bleibt eine aufgequollene, im feuchten Zustande weisse geronnene Substanz, die aber bei fernerem Austrocknen eine braune Farbe annimmt und wie ein Gummi so stark an das Filtrum klebt, dass sie noch, um die Verunreinigung mit Papiertheilen zu vermeiden, im feuchten Zustande vom Filter entfernt werden muss. Getrocknet stellt sie eine braune durchscheinende spröde Substanz, einem Gummi ähnlich, dar und ist derjenige Bestandtheil des Kaffee's, welchen Pfaff mit dem Namen der aromatischen Kaffeesäure bezeichnet.

Es ist die auf eben beschriebenem Wege erhaltene aromatische Kaffeesäure nicht rein, sondern mit Eisenoxyd, Magnesia und Kalk verbunden, von denen sie sich nicht völlig durch die Behandlung mit Wasser befreien lässt, und der Verbindung mit diesen Oxyden schreibt es der Verf. zu, dass sie ein anderes Verhalten zeigt, als die Kaffeegerbsäure, und sich dem Gerbstoff aus Galläpfeln mehr nähert, indem sie namentlich, wie diese mit dem Ammoniak, bei Vorwalten desselben, nicht grüne, sondern röthliche Flüssigkeiten giebt. Indem nämlich die Kaffeegerbsäure mit Alkalien sich verbindet, erleidet sie bedeutende Veränderungen, die sich schon durch einen beim Wiederauflösen der Salze bleibenden Rückstand manifestiren.

Diese Kaffeegerbsäure, welche in der alkoholischen Flüssigkeit filtrirt und eingedampft wurde, fällt wohl das Eiweiss, nicht aber die Leim- oder Hausenblasenlösung. Die Auflösungen des salpetersauren und des Chlorgolds zeigen, wenn sie in eine auch sehr verdünnte Kaffeegerbsäure getröpfelt werden, anfangs resp. weisse und gelbe Niederschläge, die aber binnen kurzer Zeit die reducirten Metalle zeigen. Eisenoxydul und Eisenoxydullösungen färben die höchstverdünnte Säure schön smaragdgrün und erst später entsteht einiger Niederschlag, der nach und nach grau wird und zuletzt eine dintenartige Flüssigkeit giebt. Diese wird Eisenoxydlösung sogleich hervorbringen, ohne dass eine andere Färbung vorherginge.

Mit den kohlens. Alkalien und den kohlens. alkalischen Erden verbindet sich die Säure unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure. Wie das für

die Säure selbst gilt, so gelingt es auch nicht, die mit ihr gebildeten Salze zu krystallisiren. Die mit den Alkalien trocknen zu klaren, braunen, brüchigen, in feuchter Luft wieder schmierig werdenden Massen, die mit den alkalischen Erden zu missfarbigen Rinden ein. Die Verbindung mit dem kohlensauren Baryt lässt sich auch in der Wärme nicht neutral stellen; bei einem bedeutenden Ueberschusse von kohlens. Baryt reagirt noch die Säure, die sich aber mit Alkohol wegschaffen lässt, ohne dass sie eine Veränderung erlitt. Der kaffeegerbsaure Baryt ist in heissem Wasser ziemlich leicht auflöslich.

Die neutralen Salze der Kaffeegerbsäure, so wie wenn bei ihnen die Säure vorwaltet, zeigen nie einen Farbenwechsel. Dieser zeigt sich aber bei dem geringsten Ueberschusse der Base, alsdann geht die gelbe Farbe der Saturation nach und nach von der Oberfläche her in die grüne über, und sieht man diese Erscheinung am schönsten und in der kürzesten Frist, wenn man mit kohlensaurem Ammoniak arbeitet und ein wenig erwärmt. Kohlens. Natron ruft dieselbe Erscheinung und zwar schöner und schneller, als kohlens. Kali hervor. Auch dieselben Alkalien leisten im ätzenden Zustande dasselbe, doch nur wenn sie höchst verdünnt angewendet werden; bei einiger Concentration färben sie die Säure dunkler und braun. Mit den alkalischen Erden zeigt sich die grüne Färbung am sichersten und entschiedensten mit dem kohlens. Kalk, jedoch erst nach längerer Zeit. Streut man Schlemmkreide oder Austerschalen in das Proberöhrchen, dessen Wände von der Säure benetzt sind, so werden die an diesen hängen bleibenden Theile des Kalks zuerst grün und dann blaugrün, während die über einem Bodensatze von kohlens. Kalke stehende Säure mehrer Zeit bedarf, um sich zu grünen.

Die stark syrupsdicke Kaffeegerbsäure wurde, im Gegensatze von Pfaff's Erfahrung, mit absolutem Alkohol unter jedem Verhältnisse mischbar zu einer klaren Flüssigkeit gefunden, nachdem man sie mehrere Male in solchem Alkohol gelöst und den entstandenen Niederschlag, der immer noch Talk- und Kalkgehalt zeigte, durch ein Filtrum trennte. In der That aber näherte sich dieser Niederschlag fast ganz der Kaffeegerbsäure.

Wie die Gallussäure und die Gerbsäure im Allgemeinen, so wird auch die Kaffeegerbsäure durch ihre Verbindung mit den Alkalien in ihrer inneren Natur verändert. Alle ihre Salze lassen beim Wiederauflösen im Wasser einen braunen Rückstand an sogenannter Extractabsatzmaterie. Die Veränderung der Säure zeigt sich am besten, wenn man sie aus dem Salze wieder abscheidet.

Da die Kaffeegerbsäure eine sehr geringe Capacität hat, so reicht schon sehr wenig Kalk hin, ein grünes basisches Salz zu bilden. Wahrscheinlich rührt das Grünerwerden der Kaffeebohnen durch Reiben in den Händen

vom Ammoniak der Hautausdünstung her. *(Arch. der Pharm. XXV. p. 271 — 276.)*

Neue Untersuchung über den Indig*, von Dumas.

Blauer Indig. Zu den Analysen wurde theils sublimirter, theils präcipitirter Indig verwendet. Der sublimirte wurde erhalten, indem man in einen Scherben eine dünne Schicht zerstossenen Indig brachte und gelinde erwärmte; die Indigschicht überzieht sich mit einer Decke von Krystallen, die man vorsichtig wegnimmt und von den beigemengten kohligen Theilchen reinigt. — Bereitet man den präcipitirten Indig mittels Eisenvitriol und Kalk, so bildet sich Schwefelcalcium und beim nachherigen Fällen durch Salzsäure wird eine zuweilen nicht unbeträchtliche Menge von Schwefel mitgefällt. Dumas behandelt den gefällten und gewaschenen Indig mit kochendem Alkohol, um Indigroth, mit Schwefelkohlenstoff, um Schwefel zu entfernen, wäscht dann noch einigemale mit Alkohol ab und trocknet bei 120° an der Luft. Das so gereinigte Indigblau ist an der Luft vollständig und ohne alle Zersetzung flüchtig, in verschlossnen Gefässen zersetzt es sich stets theilweise. Es verbrennt bekanntlich schwer und die Analyse erfordert viel Sorgfalt. Dumas erhielt:

	Sublim.	Präcipit.					
C	72,90	72,84	72,97	16	=	1224,32	73,58
H	4,00	4,07	4,09	10	=	62,50	3,76
N	10,30	10,80	10,80	2	=	177,02	10,64
O	12,80	12,29	12,14	2	=	200,00	12,02
	100,00	100,00	100,00			1663,84	100,00

Diese Analysen waren vor Aufstellung des neuen Kohlenstoffatomgewichts angestellt. Dumas hat jetzt noch vier Kohlenstoffbestimmungen mittels des neuen Atomgewichts gemacht, und 72,7; 73,3; 73,3; 73,5 C gefunden; die Rechnung nach obiger Formel mittels des neuen Atomgewichts giebt 73,1. Diese letztern Verbrennungen wurden aber mit Indig angestellt, der bei 150° im Vacuo getrocknet, in verschlossener Röhre gewogen war; man leitete einen grossen Ueberschuss von Sauerstoffgas durch die Verbrennungsröhre und sammelte die Kohlensäure in drei Kaliapparaten. Dumas bleibt daher bei seiner Formel und vermag sich den Erdmann'schen Resultaten nicht anzuschliessen.

Weisser Indig. In ein etwa 100 Litres fassendes Fässchen brachte man $\frac{1}{2}$ Kil. Indig nebst der erforderlichen Menge Eisenvitriol und Kalk, füllte es dann mit heissem Wasser und verschloss dann das Spundloch sorgfältig.

---

* Den Resultaten nach bereits bekannt. *D. Red.*

Nach 2 Tagen öffnete man das Fass und entleerte den Inhalt durch einen mit frisch ausgekochtem Wasser gefüllten Heber; als Recipienten dienten mit Kohlensäuregas gefüllte Flaschen von 3 — 4 Litres Inhalt. War eine Flasche ziemlich voll, so füllte man sie vollends mit verdünnter kochender Salzsäure, stöpselte sie zu und versenkte sie ganz in ein Gefäss mit Wasser. Selbst durch diese Vorsicht wird ein Eindringen von Luft in die Flaschen noch nicht völlig verhindert, indem sich nach einigen Tagen am Stöpsel blaue Adern bilden. Sobald sich der weisse Indig ganz abgesetzt hat, nimmt man die Flasche heraus, öffnet sie, entleert die Flüssigkeit mittels eines Hebers, wirft den Niederschlag auf ein Filter und stellt den Trichter unter eine Glocke, in welcher ein Strom von Kohlensäure oder Wasserstoffgas unterhalten wird. Der weisse Indig lässt sich indessen so schnell auswaschen, dass man es, nachdem er durch 2 — 2tägiges Stehen einige Cohäsion gewonnen hat, selbst an der Luft vornehmen könnte. Dass das Auswaschwasser kalt und luftfrei sein muss, versteht sich. Das Trocknen geschieht im Vacuo; nach beendigter Trocknung lässt man nicht Luft, sondern Kohlensäure unter die Glocke treten. — Auch der getrocknete Körper bläut sich oberflächlich an der Luft; in der Hitze wird er schnell blau und verbreitet purpurne Dämpfe; die Analyse bietet keine Schwierigkeit dar:

C	73,09	72,79	73,31	16	=	1224,32	73,03
H	4,87	4,58	4,80	12	=	75,00	4,47
N				2	=	177,02	10,56
O				2	=	200,00	11,94
						1676,34	100,00

Der weisse Indig ist also ein Hydrür des blauen. Dumas vergleicht ihn dem Aldehyd (C_4 H_6 O_2, H_2), dem Bittermandelöl; den blauen Indig dagegen dem Acetyl (C_4 H_6 O_2 n. Dumas), dem Benzoyl u. s. w.

Indigschwefelsäure *(acide sulfindylique)*. Zu Bereitung derselben bediente sich der Verf. des präcipitirten, beim Auswaschen mit heissem W. und den oben angegebenen Reinigungsprocessen vollständig gebläuten Indigs. Will man die Bildung der purpurnen Säure vermeiden, so muss man nicht 8, sondern 15 Th. conc. Schwefelsäure auf 1 Th. Indigblau nehmen — ein Verhältniss, was in der Praxis in der That so ziemlich beobachtet wird, wenn man auf 1 Th. unreinen käuflichen Indigs 8 Th. Schwefelsäure vorschreibt. Man mischte die Schwefelsäure mit dem Indig in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche und liess 3 Tage lang in einem Bade von 50 — 60° stehen; bei höherer Temperatur erscheint schon schweflige Säure. War die Auflösung vollständig geschehen, so verdünnte man sie mit Wasser und filtrirte. Dabei blieb keine Spur der purpurfarbigen Säure auf dem Filter zurück. Die klare Flüssigkeit wurde mit einer conc. Lösung von essigsaurem

Kali vermischt, wodurch sich ein Niederschlag von schwefelsaurem und indigschwefels. Kali bildete, da letzteres in essigsaurem Kali unlöslich ist. Das Ganze liess man 24 Stunden lang abtropfen, rührte dann die Masse wieder in einer concentr. Lösung von essigsaurem Kali auf und filtrirte abermals; dies wurde noch 1—2 mal wiederholt, bis alles schwefelsaure Kali entfernt war. Durch wiederholtes Anrühren mit Alkohol von 36°, Filtriren und Trocknen bei 100° entfernt man dann das essigsaure Kali. Die Ausbeute dieser langwierigen Darstellungsweise ist sehr gering. Bei der Analyse des bei 180° im Vacuo getrockneten Produkts bestimmte man die Schwefelsäure durch Verbrennung mit Salpeter und kohlens. Natron u. s. w. als schwefels. Baryt, das schwefels. Kali aber durch Calcination des mit Schwefelsäure befeuchteten Salzes. Die Resultate der Analysen des indigschwefels. Kali's waren folgende:

C	39,7	38,8	38,5	38,6	16 =	1224,32	38,94
H	2,2	2,1	2,1	1,9	8 =	50,00	1,59
SO_3, KaO	34,2	34,4	33,8	34,9	1 =	1091,07	34,78
SO_3	16,7	15,8	15,5	16,0	1 =	501,16	15,94
N	5,6	5,6	5,6	5,6	2 =	177,02	5,63
O	1,6	3,3	4,5	3,0	1 =	100,00	3,12
	100,0	100,0	100,0	100,0		3143,57	100,00

Indigschwefels. Baryt wurde erhalten durch Auflösung des Kalisalzes in vielem Wasser, Zusatz eines Ueberschusses von Chlorbaryum, heiss Filtriren und Auswaschen mit kochendem Wasser. Beim Erkalten der Flüssigkeiten scheidet sich das Barytsalz ab und wird durch Filtriren getrennt; man kann es aber nicht ganz frei von Kalisalz erhalten. Die Analysen gaben folgende Resultate:

C	35,7	16 =	1224,32	34,9
H	1,9	8 =	50,00	1,4
SO_3, BaO	41,5 — 40,3	1 =	1458,00	41,5
SO_3		1 =	501,16	14,3
N		2 =	177,02	5,1
O		1 =	100,00	2,8
			3510,40	100,0

Es findet also bei Bildung der Indigschwefelsäure $= C_{16}\ H_8\ O\ 2\ SO_3$ Verlust von 1 At. Wasser statt.

Purpurschwefelsäure *(acide sulfopurpurique)*. Wendet man bei Darstellung der Indigschwefelsäure nur 8—10 Th. conc. Schwefelsäure auf 1 Th. Indig an, so bleibt auf dem Filter eine purpurrothe Substanz, die man mit verdünnter Salzsäure auswäscht und sorgfältig im Oelbade bei nicht

über 200° (aber über 180°) trocknet. Die Analysen zeigen folgende Zusammensetzung der Säure:

C	54,7	55,4	32 =	2448,6	56,5
H	3,0	3,0	20 =	125,0	2,9
N			4 =	354,0	8,1
O			4 =	400,0	9,4
SO_3	24,2	24,2	2 =	1002,3	3,1
				4329,9	100,0

Das Kalisalz erhält man, wenn man die Säure in Wasser auflöst und mit einer Auflösung von essigsaurem Kali versetzt, dann aber die gefällten rothen Flocken erst mit essigsaurem Kali und zuletzt mit Alkohol auswäscht. Ein Versuch gab 21,4 p. c. Kali; die Formel C_{32} H_{20} N_4 O_4, SO_3 + Ka O, SO_3 verlangt 22,2 p. c.

Indigsäure *(acide anilique)*. Die Analysen der auf die bekannte Art dargestellten rein weissen Indigsäure ergaben, dass sie nicht wasserstoffleer sei:

C	46,79	46,21	46,12	14 =	1071,28	46,40
H	2,79	2,66	2,82	10 =	62,50	2,70
N	7,78	7,78	7,78	2 =	177,02	7,66
O	42,64	43,35	43,28	10 =	1000,00	43,24
	100,00	100,00	100,00		2310,80	100,00

Das in orange- oder goldgelben Nadeln krystallisirende, direct darzustellende Ammoniaksalz besteht, bei 130° im Vacuo getrocknet, aus:

C	41,8	42,3	42,2	18 =	1071,28	42,4
H	4,1	4,1	4,0	16 =	100,00	3,9
N			13,7	2 =	354,04	14,0
O			40,1	10 =	1000,00	39,7
			100,0		2525,32	100,0

also C_{14} H_8 O_9 N_2 + N_2 H_8 O.

Das Silbersalz wird leicht mittels des Ammoniaksalzes erhalten und krystallisirt ebenfalls sehr gut. Es besteht aus:

C	29,22		14 =	1071,28	29,35
H	1,56		8 =	50,00	1,37
N			2 =	177,02	4,85
O			10 =	1000,00	27,40
Ag	36,73	36,58	1 =	1351,60	37,03
				3649,90	100,00

Bleisalze giebt es nach Buff bekanntlich drei. Ein neutrales erhält man als in heissem Wasser leicht lösliches blassgelbes krystallinisches

Pulver durch Behandlung von kohlensaurem Bleioxyd mit Indigsäure oder durch Fällung von indigsaurem Kali mit Bleizucker. Dieses giebt durch Behandlung mit Ammoniak in der Wärme ein unlösliches 2fach basisches Salz. Ein sesquibasisches krystallisirt in dunkelgelben Nädelchen, wenn man eine kochende Lösung von indigsaurem Kali mit salpetersaurem Bleioxyd versetzt.

Pikrinsalpetersäure *(acide picriquè)*. Die vom Verf. mit der aus Indig dargestellten Pikrinsalpetersäure angestellten Analysen führten zu folgenden Resultaten:

C	32,1	31,95	31,6	12 =	918,24	31,8
H	1,4	1,34	1,6	6 =	37,50	1,2
N	18,5	18,50	18,5	6 =	531,12	18,4
O	48,0	48,21	48,3	14 =	1400,00	48,6
	100,0	100,00	100,0		2886,86	100,0

Das direct dargestellte krystallisirte, bei 120° getrocknete Ammoniaksalz enthielt:

C	29,1	29,2	29,6	12 =	918,2	29,6
H	2,6	2,8	2,4	12 =	75,0	2,4
N	23,2	23,2	23,2	8 =	708,0	22,8
O	45,1	44,8	44,8	14 =	1400,0	45,2
	100,00	100,0	100,0		3101,2	100,0

Das durch doppelte Zersetzung erhaltene Silbersalz besteht aus:

C	21,4	21,3	12 =	918,2	21,7
H	1,1	0,85	4 =	25,0	0,6
N			6 =	531,1	12,5
O			14 =	1400,0	33,3
Ag	31,8		1 =	1351,6	31,9
				4225,9	100,0

Das in schönen Nadeln krystallisirende Kalisalz hatte alle von Liebig beschriebene Eigenschaften, aber die Analyse ergab einen etwas grössern Kaligehalt:

C	26,7	12 =	918,2	26,4
H	1,1	6 =	37,4	1,0
N		6 =	531,1	
O		14 =	1400,0	
KaO	17,1	1 =	589,9	16,9
			3475,6	

Dumas leitet die Pikrinsalpetersäure von dem Phenylhydrat (C_{12} H_{10} O, H_2 O) Laurents ab, indem H_6 durch 3 N_2 O_4.

substituirt werden. (*Annal. de Chim. et de Phys. Trois. Sér. II. p.* 204 — 232.) *

LIEBIG über Darstellung und Zusammensetzung der Anthranilsäure.

Die Versuche von FRITZSCHE über die Zusammensetzung des Indigblaus durch Kali veranlassten LIEBIG ebenfalls zu einigen Versuchen, deren Resultate folgende sind:

Wenn man feingeriebenes Indigblau mit der zehnfachen Menge einer Kalilauge von 1,35 spec. Gewicht in einer Silberschale zum Sieden erhitzt, so wird es rasch und schnell und ohne Gasentwickelung angegriffen, die Lauge färbt sich orangeroth und nimmt eine dickliche Beschaffenheit an; ein grosser Theil des Indigblaus klumpert sich in der Lauge zu einem sandartigen Pulver zusammen, dessen innerer Theil unverändert bleibt. Um auch

---

* Anmerkungsweise wollen wir hier vorläufig einiger auf denselben Gegenstand bezüglicher, noch nicht in *extenso* erschienener Arbeiten gedenken: GERHARDT soll den Indig in Baldriansäure verwandelt haben. — ERDMANN und LAURENT haben unabhängig von einander aus dem Indig durch oxydirende Mittel einen neuen Körper, das Isatin, erhalten. Nach LAURENTS Formeln ist dies der Körper, aus welchem ERDMANNS bekannte Produkte durch Substitution abzuleiten sind; es ist = $C_{16}\ H_{10}\ N_2\ O_4$. Unter dem Einflusse von Alkalien giebt das Isatin die Isatinsäure $C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_5$, mit Ammoniak mehrere theils saure, theils amidartige Verbindungen. Durch Chlor und Brom wird das Isatin in die durch ERDMANN bekannten Produkte Chlorisatin, Bichlorisatin (*Chlorisatinèse*) u. s. w. übergeführt, deren Formeln, so wie die der daraus abgeleiteten Säure LAURENT jedoch folgendermassen angiebt:

Chlorisatin (*Chlorisatinase*)	$C_{16}\ H_8\ Cl_2\ N_2\ O_4$
Bichlorisatin (*Chlorisatinese*)	$C_{16}\ H_6\ Cl_4\ N_2\ O_4$
Chlorisatinsäure	$C_{16}\ H_8\ Cl_2\ N_2\ O_4,\ H_2O$

Mit Ammoniak geben diese Körper wieder eigenthümliche Produkte. Mit Schwefelwasserstoffammoniak liefert das Isatin einen Körper = $C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_4$, Isathyd genannt, der mit Alkalien Isatinsäure giebt. Mit Schwefelwasserstoff giebt das Isatin das Sulfozathyd = $C_{16}\ H_{10}\ N_2\ O_2,\ S_2\ H_2$, welches mit Alkalien wieder 5 neue Körper liefert, unter denen das krystallinische, rosenrothe, dem weissen Indig isomere Indin, aus dem sich durch Behandlung mit Brom ERDMANNS Bromindin zu bilden scheint. — MARCHAND hat neuerdings begonnen, eine Arbeit über die aus Indig sowohl, als nach PIRIA's Angabe aus Salicin dargestellte Pikrinsalpetersäure und ihre Salze bekannt zu machen, deren Resultate, was die freie Säure und das Ammoniaksalz anlangt, vollkommen mit den Angaben von DUMAS übereinstimmen, während das Kalisalz noch mehr Kali enthielt, so dass die Analyse ziemlich mit der Formel eines wasserfreien Salzes $C_{12}\ H_4\ N_6\ O_{13}$, Ka O übereinstimmt. — Die ausführlichere Mittheilung der erwähnten Abhandlungen wird baldmöglichst erfolgen.

Die Red.

diese nach und nach zur Auflösung zu bringen, muss man von Zeit zu Zeit die siedende Aetzlauge mit Wasser verdünnen und wiederholt einkochen, wo denn zuletzt eine homogene, syrupdicke, rothgelbe Auflösung des Indigs erhalten wird, die nach dem Erkalten zu einer breiartigen krystallinischen Masse erstarrt.

Löst man diese Masse in Wasser auf, was ohne Rückstand geschieht, und lässt sie an der Luft stehen, so überzieht sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer blauen Haut, wie eine Indigküpe, und es schlägt sich krystallinisches Indigblau nieder; wird die Auflösung, ohne diese Färbung abzuwarten, mit verdünnter Schwefelsäure in schwachem Ueberschuss versetzt, so erstarrt sie zu einem gallertartigen Brei von der Substanz, die Fritzsche mit Chrysanilsäure bezeichnet. Man erhält sie in der Form eines hell kermesfarbigen Niederschlags, der, mit Wasser gekocht, zu einer dunkelbraunen, harzartigen Masse zusammenbackt, die leicht zerreiblich ist, ohne saure Eischaften; sie löst sich in Aether, Alkohol und Alkalien mit Leichtigkeit und scheidet sich aus ersteren Lösungsmitteln beim Verdunsten, aus alkalischen Lösungen durch Zusatz von Säuren ohne Veränderung wieder ab.

Zur Darstellung der Anthranilsäure wird die alkalische Lauge mit dem Indigo im Sieden erhalten, mit Wasser zuweilen verdünnt und wieder eingekocht; noch ehe aller Indigo verschwunden ist, setzt man der concentrirten Lauge in kleinen Portionen gepulverten Braunstein zu, bis ein Theil der Masse in Wasser gelöst und sich selbst überlassen, an der Luft kein Indigblau mehr absetzt. Bei diesem Zeitpunkte giebt die Flüssigkeit nur noch einen schwachen Niederschlag, wenn sie mit einer Säure übersättigt wird, und seine Farbe ist nicht rothbraun, sondern schmutzig graubraun.

Die Masse enthält nun anthranilsaures Kali, gemengt mit einem grossen Ueberschuss von freiem Kali. Man übersättigt nach dem Auflösen der festgewordenen Lauge oder Verdünnen derselben mit heissem Wasser, die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, scheidet durch ein Filter den entstandenen graubraunen Niederschlag ab, setzt dem sauren Filtrate etwas Kali zu, um die freie Säure hinwegzunehmen, und dampft sie bis zur Trockne ab. Den trocknen Rückstand von schwefelsaurem und anthranilsaurem Kali kann man nun mit kaltem Wasser oder Weingeist ausziehen, in denen sich das anthranilsaure Kali löst.

Die concentrirte wässrige Lösung oder die weingeistige Lösung des anthranilsauren Kali's, aus der man vorher den Alkohol durch Verdunsten entfernt und den Rückstand wieder in Wasser aufgenommen hat, versetzt man nun mit Essigsäure und lässt das Ganze 24 Stunden ruhig stehen. Nach dieser Zeit findet man in der Flüssigkeit eine reichliche Krystallisation von harten, orangegelben Krystallen von Anthranilsäurehydrat. Man wäscht

sie mit warmem Wasser ab und erhitzt sie mit 10 — 15 Theilen Wasser zum Sieden, setzt, wenn die Auflösung erfolgt ist, Kalkmilch zu, so dass die Flüssigkeit eine alkalische Reaction annimmt, und filtrirt sie von dem überschüssigen Kalkhydrat ab.

Man hat auf diese Weise eine Lösung von anthranilsaurem Kalk, aus der sich beim Erkalten und Abdampfen dieses Salz in farblosen, ausgezeichnet klaren Rhomboëdern beinahe vollständig absetzt. Sind die Krystalle gefärbt, so müssen sie in heissem Wasser gelöst und mit etwas Blutkohle gekocht werden, wodurch die färbende Materie hinweggenommen wird. Aus diesem Kalksalz stellt man Anthranilsäurehydrat durch Auflösung desselben in heissem Wasser und Vermischen mit Essigsäure dar. Beim Erkalten krystallisirt die Anthranilsäure in halbzolllangen, gelblichen, regelmässigen, durch zwei Flächen zugeschärften durchsichtigen Blättern von grossem Glanz. Eine beinahe kalt gewordene gesättigte Auflösung des Kalksalzes giebt beim Zusatz von Essigsäure, feine weisse dünne vier- und sechsseitige Nadeln.

Die Abscheidung und Krystallisation der Anthranilsäure aus dem Kalksalz oder aus ihrer Auflösung in heissem Wasser findet ohne vorhergehende, milchige Trübung statt; die letztere wird durch einen beigemischten fremden Körper veranlasst, den man mit Blutkohle hinwegnehmen kann.

Die Anthranilsäure sublimirt bei gelinder Wärme leicht in schönen regelmässigen glänzenden weissen Blättern; ähnlich der sublimirten Benzoësäure; die geschmolzene sublimirte Säure erstarrt nach dem Erkalten zu einer gelblichen krystallinischen Masse.

Die Anthranilsäure bildet mit Kalk ein in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter lösliches Salz, welches aus der heissgesättigten Auflösung, wie oben erwähnt, in Rhomboedern krystallisirt.

Eine Auflösung dieses Kalksalzes, oder eine Auflösung der Säure, die man mit Ammoniak neutralisirt hat, giebt im verdünnten Zustande kochend heiss mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gemischt, einen Niederschlag in blendend weissen Blättern oder Blättchen, die sich in mehr siedendem Wasser vollkommen lösen und daraus unverändert nach dem Erkalten krystallisiren. Im trocknen Zustande besitzt das Silbersalz einen Glanz wie metallisches Silber.

Die merkwürdige Zersetzung, welche die Anthranilsäure bei der trocknen Destillation erleidet, lässt sich am besten bewerkstelligen, wenn die trockne Säure mit ihrem gleichen oder doppelten Volum grob zerstossenen Glaspulvers gemengt, in einem damit nahe angefüllten Gefässe destillirt wird; die Hitze einer einfachen Weingeistlampe reicht dazu hin. Man erhält in der Vorlage eine gelbliche ölartige Flüssigkeit, aus der sich beim Abkühlen

Krystalle von Anthranilsäure absetzen; bei einer Rectification verschwinden diese vollkommen. Es bleibt bei der Destillation der Säure kein Rückstand.

Das ölartige Destillat besitzt alle Eigenschaften des reinen Anilins, es bildet mit Oxalsäure und Salzsäure krystallisirbare Salze und löst sich in diesen sauren Flüssigkeiten vollkommen auf, in Wasser ist es wenig löslich; die Auflösung dieses Produkts in Salzsäure giebt mit Chromsäure einen starken dunkelschwarzblauen Niederschlag und sie zeigt die übrigen Reactionen des Anilins.

Im anthranilsauren Silberoxyd fand der Verf.:

C	34,50	34,84
H	2,45	2,46
Ag O	47,22	47,22

in der Anthranilsäure selbst:

C	62,13
H	5,16
N, O	32,71

wodurch FRITZSCHE's Resultate vollkommen bestätigt werden. (*Ann. der Chem. und Pharm. XXXIX. S.* 91 — 96.)

Ueber die Verbindungen des Zinnchlorids mit Chlorammonium, Chlorkalium und Chlornatrium, von P. BOLLEY.

Zinnchlorid-Chlorammonium, als Pinksalz in den Kattundruckereien bekannt, wurde in kleinen Krystallen (Combination von Würfel und Octaeder) durch Verdampfung einer mit Salmiaklösung vermischten verdünnten Zinnchloridlösung erhalten. Es ist luftbeständig und wasserfrei. Das bei 100° getrocknete Salz enthielt:

$Sn\,Cl_4$	71,5	70,3	70,9	1 =	1620,49	70,8
Cl_2	19,2			1 =	442,64	19,3
$N_2\,H_8$				1 =	226,60	9,8
					2289,73	99,9

Das Salz löst sich in 3 Th. Wasser von $14\frac{1}{2}$° C. Die conc. Lösung verändert sich in der Hitze nicht, aber aus der verdünnten wird beim Kochen alles Zinn als Zinnoxydhydrat gefällt.

Der Verf. bemerkt hierbei, dass die Fabrikanten behaupten, das mit Zinn, Salzsäure und Salpetersäure bereitete Zinnchlorid wirke als Beitze ganz anders, wie das aus Zinnchlorür und Chlor bereitete. In der That enthält auch die erstere Zinnsolution stets freie Salpetersäure und wahrscheinlich wohl auch ein dem α Zinnoxyd entsprechendes, leichter zersetzbares Chlorid. —

Das durch Kochen der Pinksalzlösung gefällte Zinnoxydhydrat ist in Schwefelsäure löslich, fällt aber beim Verdünnen und Erkalten fast ganz wieder heraus. In heisser Salzsäure löst es sich unter Zusatz von Wasser auf.

Zinnchlorid-Chlorkalium, dem vorigen in Darstellung und Krystallform gleich, zersetzt sich beim Glühen unter Zurücklassung eines zinnoxydhaltigen Chlorkaliums. Es enthält:

$K Cl_2$	36,3	1 =	932,566	36,2
$Su Cl_4$	63,7	1 =	1638,596	63,3
	100,0		2571,162	99,5

Zinnchlorid-Chlornatrium. Mischt man die Lösungen beider Salze und verdampft, so schiesst eine aus spitzen rhombischen, häufige Zwillinge bildenden Blättchen bestehende Salzmasse an, die äusserst löslich in Wasser, daher durch Abspülen nicht von überschüssigem Zinnchlorid zu befreien ist. Es ist in der Kälte luftbeständig, in der Wärme verwittert es, bei 100° C. riecht es stark nach Zinnchlorid und verliert 12 — 13 p. c. Wasser. Beim Glühen hinterlässt es 53 — 56 p. c. Chlornatrium, was selbst für 2 Aeq. auf 1 Aeq. Zinnchlorid zu viel wäre. *(Ann. der Chem. und Pharm. XXXIX. S.* 100 — 106.)

Ueber die Verbindungen des Chlor-, Jod- und Cyanpalladiums mit Ammoniak, von Fehling.

Bei der Analyse der folgenden Verbindungen wurden Stickstoff und Wasserstoff durch Verbrennung mittels Kupferoxyd bestimmt, letzterer als Wasser gewogen, ersterer als Gas gemessen. Chlor wurde aus der salpeters. Lösung durch Silbersalz gefällt; das Jod wurde bestimmt, indem man die Verbindung mit Natronhydrat glühte, dann mit Schwefelsäure neutralisirte, aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff das Palladium entfernte und endlich die von Schwefelwasserstoff und Schwefelpalladium befreite Lösung durch Silbersolution fällte. Das Palladium selbst bestimmte man durch vorsichtiges Glühen des Salzes.

Palladiumchlorür-Ammoniak. Ueberschüssiges Ammoniak fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen des Palladiumchlorürs in der Kälte einen rothen Niederschlag = $Pd Cl_2, N_2 H_6$:

Pd	50,515	50,495	1 =	665,84	50,329
Cl	32,553		2 =	442,65	33,458
N	12,261		2 =	177,04	13,382
H	2,786	2,878	6 =	37,44	2,831
	98,115			1392,97	100,000

Kaltes Wasser verändert diese Verbindung nicht, aber beim Kochen mit Wasser geht in die Auflösung Salmiak und ein gelber krystallinischer, auch 50,5 Pd und 32,85 Cl enthaltender Körper, während ein geringer brauner Rückstand bleibt, der 64,18 Pd und 14,85 Cl enthält, also $Pd\,Cl_2$, $2\ N_2\ H_6$ zu sein scheint. — Durch Erwärmung der feuchten Verbindung auf 100° wird sie fast ganz gelb, während nach dem Trocknen diese Farbenveränderung erst bei 200° eintritt. — Aus dem Waschwasser der rothen Verbindung, so wie aus einer durch Kochen bewirkten Lösung derselben in Ammoniak und Wasser fällen Salzsäure und Salpetersäure eine gelbe krystallinische Verbindung, die der rothen gleich ist, nämlich 50,191 — 50,349 Pd, 32,831 Cl, 13,115 N und 2,830 — 3,221 H enthält. — Sowohl die rothe als die gelbe Verbindung lösen sich in heisser Salpetersäure mit brauner Farbe auf; die Lösung hinterlässt beim Trocknen eine braunrothe leichtlösliche Masse; Ammoniak fällt aus ihr die rothe Verbindung. — In Ammoniak lösen sich beide Verbindungen ebenfalls, obwohl die rothe schwieriger, und aus dieser Lösung fällen Säuren die gelbe Verbindung. Verdampft man die Lösung unter Ammoniakzusatz, so erhält man weisse Krystalle. Diese sind dieselbe Verbindung, welche man auch erhält, wenn man feuchtes Ammoniakgas von dem rothen oder gelben Körper bis zur Sättigung absorbiren lässt. Die weisse Verbindung ist in Wasser leicht löslich, und aus der Lösung wird durch Säuren das gelbe Palladiumchlorürammoniak sehr schön krystallinisch abgeschieden. Bei 120° verliert das weisse Salz Ammoniak und Wasser. Es besteht aus:

Pd			1	= 665,84	40,355
Cl			2	= 442,65	26,828
N	21,041	21,416	4	= 354,08	21,460
H	5,388	5,698	14	= 87,36	5,294
O			1	= 100,00	6,063
				1649,93	100,000

ist also $= Pd\,Cl_2,\ 2\ N_2\ H_6,\ H_2\ O$. — Lässt man trocknes Ammoniakgas durch gelbes Palladiumchlorürammoniak absorbiren, so beträgt die Zunahme 15,57 — 16,73 p. c.; der Stickstoffgehalt des Produkts 22,54 p. c. Die Formel $Pd\,Cl_2,\ 2\ N_2\ H_6$ fordert 16,21 p. c. Gewichtszunahme und 23,03 p. c. N.

Palladiumjodür-Ammoniak. Palladiumjodür löst sich leicht bis auf wenige Flocken in Ammoniak; setzt man Salzsäure zu, so verschwinden die Flocken, und bei weiterem Zusatze färbt sich die Flüssigkeit plötzlich dunkel und es entsteht ein rothgelber Niederschlag, der sich schwierig ohne Farbeveränderung trocknen lässt. Er besteht aus:

Pd	27,41	27,30	1 =	665,84	27,081
J	64,18	64,18	2 =	1578,29	64,194
N	7,08	7,31	2 =	177,04	7,200
H	1,54	1,61	6 =	37,44	1,525
	100,21	100,40		2458,61	100,000

Im feuchten Zustande geht diese Verbindung sehr leicht in eine schöne rothe Krystallmasse über, welche übrigens ganz dieselbe Zusammensetzung hat, wie das rothe Pulver selbst. Bei fortgesetztem Kochen mit Wasser zersetzt sich die Verbindung, es geht eine Spur Ammoniak fort, der Rückstand scheint krystallinisches Jodpalladiumammoniak zu sein und der röthliche Körper, den man durch Verdampfung der Auflösung erhält, enthält dieselben Bestandtheile. Beim Kochen mit Salpetersäure scheidet sich Jod ab und man erhält salpetersaures Palladiumoxydul. In warmem concentr. Ammoniak löst sich die Verbindung leicht und beim Stehenlassen an der Luft setzen sich kreuzförmige rothgelbe Krystalle ab, die ebenfalls der Formel $Pd\,J_2$, $N_2\,H_6$ entsprechen. Durch Verdampfen unter Zusatz von Ammoniak oder Absorption von Ammoniakgas erhält man eine weisse krystallinische Verbindung = $Pd\,J_2$, $2\,N_2\,H_6$:

Pd	24,874	24,663	1 =	665,84	24,909
J	58,635	58,635	2 =	1578,29	59,043
N	12,445	12,679	4 =	354,08	13,246
H	2,652	2,810	12 =	74,88	2,802
	98,606	98,789		2673,09	100,000

Jodpalladium absorbirt 2 Atome trocknes Ammoniakgas, wobei es erst gelb, dann weiss wird.

Palladiumcyanür-Ammoniak. Palladiumcyanür löst sich in warmem Ammoniak mit geringem Rückstande; schon während des Filtrirens bilden sich auf dem Filter leicht Nadeln der Verbindung $Pd\,Cy_2$, $N_2\,H_6$:

Pd	54,78	54,96	1 =	665,84	55,017
Cy			2 =	329,91	41,900
N			2 =	177,04	
H	3,22		6 =	37,44	3,093
				1210,23	100,000

Erhitzt man diese Verbindung mit Wasser, so entweichen Ammoniakspuren, ein Theil der Verbindung löst sich auf und krystallisirt beim Erkalten. Im trocknen Zustande verändert die Verbindung bei 120° ihr Gewicht noch nicht. In Ammoniak löst sie sich auf und wird von Säuren unverändert wieder ausgefällt. Ueberschuss von Salzsäure fällt jedoch Palladiumcyanür. — Feuchtes Ammoniakgas wird nicht absorbirt.

Cyanpalladium absorbirt direct nur halb so viel trocknes Ammoniakgas als zu Erzeugung von $Pd\,Cy_2$, $N_2\,H_6$ nöthig wäre. *(Ann. der Chem. und Pharm. XXXIX. S.* **110 — 120.)**

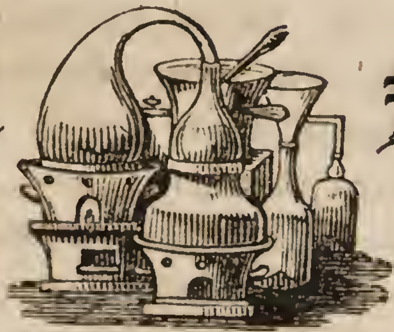
Kleinere Mittheilungen.

Neue Phenylverbindungen. Laurent hat aus dem Steinkohlentheer einen neuen, flüchtigen und krystallisirbaren Körper $= C_{12}\,H_{10}\,O + 2\,aq$, den er Phenylhydrat nennt, dargestellt. Mit Kalium giebt derselbe eine krystallisirbare Verbindung $C_{12}\,H_{10}\,O + KO$, mit Baryt verbindet er sich direct, ohne Wasser abzugeben. Mit Schwefelsäure giebt er die Schwefelphensäure, deren Barytsalz $= C_{12}\,H_{10}\,O, H_2\,O, SO_3 + BaO, SO_3$. Durch Destillation entwickelt dieses Barytsalz Phenylhydrat. Das schwefelphens. Ammoniak zerfällt bei Behandlung mit Salpetersäure in Schwefelsäure, Wasser, Ammoniak und Pikrinsalpetersäure. — Chlor giebt mit Phenylhydrat die bekannte Chlorphenessäure $C_{12}\,H_6\,Cl_4\,O + aq$ und weiterhin die Chlorphenissäure $C_{12}\,H_4\,Cl_6\,O + aq$. Mit Brom erhält man eine analoge Bromphenissäure. Salpetersäure giebt anfangs Nitrophenessäure, gelb, krystallisirbar, mit schönen, rothen und gelben Salzen $= C_{12}\,H_6\,N_4\,O_9$, 3 aq, weiterhin Pikrinsalpetersäure, die der Verf. nun Nitrophenissäure tauft $= C_{12}\,H_4\,N_6\,O_{13}$, aq — Behandelt man Nitrophenessäure mit Brom, so erhält man eine gelbe, krystallisirbare, sehr schöne Salze gebende Säure $= C_{12}\,H_4\,Br_2\,N_4\,O_9$, aq, die durch weitere Einwirkung von Salpetersäure unter Abscheidung von Brom in Nitrophenissäure übergeht. — Durch Behandlung von Chlorphenissäure mit Salpetersäure erhält man das in goldgelben Schüppchen krystallisirende Chlorphenyl $= C_8\,H_4\,Cl_4\,O$. Bromphenissäure giebt mit Salpeters. Nitrophenissäure und kein Bromphenyl. — Stellt man die Chlorphenissäure durch Behandlung von Steinkohlentheer mit Chlor dar, so bildet sich zugleich Chloralbin, ein in weissen Nadeln krystallisirender, flüchtiger, durch Kali nicht veränderlicher Körper $= C_{12}\,H_{12}\,Cl_4$. — Isomorph sind die Nitrophenessäure, Nitrophenissäure, Chlorphenissäure und Bromphenissäure, ferner nitropheniss. Ammoniak und Kali. *(Comptes rendus XII. p.* **430 — 433** *und* **610 — 613.)**

Ueber das Estragonöl. Laurent hat gefunden, dass das rohe Oel des Estragons $= C_{32}\,H_{40}\,O_3$. Durch Salpetersäure wird es allmählig in 3 Säuren verwandelt, welche ganz oder z. Th. flüchtig und krystallisirbar sind: Draconsäure: $C_{32}\,H_{26}\,O_{10}$, 2 aq; Nitrodraconassäure $C_{32}\,H_{24}\,N_2\,O_{14}$, 2 aq, und Nitrodraconessäure $C_{32}\,H_{22}\,N_4\,O_{18}$, 2 aq. In allen können die Wasseratome durch Basen ersetzt werden. Mit Chlor giebt das Estragonöl $C_{32}\,H_{30}\,O_3\,Cl_{14}$ (Draconylchlorür); letzteres zerfällt durch Behandlung mit Kali in Chlorkalium und Chlordraconyl $= C_{32}\,H_{28}\,Cl_{12}\,O_3$. *(Comptes rendus XII. p.* **764 — 766.)**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



11. Septbr. 1841. № 39.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber die durch Einwirkung der Salpetersäure auf Aloë entstehenden Produkte, von E. Schunk.

Bekanntlich haben frühere Untersuchungen über diesen Gegenstand nicht ganz übereinstimmende Resultate gegeben, besonders hinsichtlich des Aloësäure, künstl. Aloëbitter, Polychromsäure u. s. w. genannten Hauptprodukts. Der Verf. fand den Grund davon darin, dass diese harzige Substanz in der Regel aus mindestens zwei ähnlichen, aber verschiedenen Säuren besteht, deren Art und Menge vom Grade der Oxydation abhängt, so dass sich zuletzt ganz andere Produkte finden, als zu Anfange. Die Trennung der verschiedenen Produkte ist nicht leicht.

Uebergiesst man einen Theil *Aloë succotrina* oder *hepatica* mit 8 Th. starker Salpetersäure und erwärmt gelinde, so löst sie sich auf zu einer manchmal dunkelbraunen, manchmal smaragdgrünen Flüssigkeit. Bei weiterer Erhitzung stellt sich eine gelinde Gasentwickelung ein, die bald ins Kochen übergeht. Das Gefäss muss sodann vom Feuer entfernt werden. Die Flüssigkeit geräth nun in ein heftiges Kochen, es findet eine grosse Entwickelung von Stickoxydgas statt, die manchmal, besonders bei gewissen Arten Aloë, so heftig wird, dass die Flüssigkeit übersteigt.

Nachdem diese heftige Einwirkung vorüber ist, wird das Gefäss wieder aufs Feuer gestellt und die salpetersaure Flüssigkeit theilweise abgedampft; während des Abdampfens entwickelt sich eine bedeutende Menge Stickoxydgas, zugleich setzt sich aus der Flüssigkeit ein gelber Körper in Flocken ab;

durch Verdünnung mit Wasser wird noch mehr davon aus der sauren Flüssigkeit gefällt. — Die gelbe Masse wird durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, in der sie nur wenig löslich ist, wenn letztere nicht sehr sauer ist; sie wird ausgewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr gelb, sondern tief purpurroth durchläuft. Die Masse, die eine hochgelbe Farbe besitzt und keine Spur von Krystallisation zeigt, besteht nun aus einem Gemenge von zwei verschiedenen Säuren, Aloëtinsäure und Aloëresinsäure. Bei Behandlung dieser Masse mit kohlensauren Alkalien löst sie sich mit dunkelrothbrauner Farbe auf und entwickelt dabei einen auffallend starken Geruch nach Bittermandelöl oder dem Oel von *Spiraea Ulmaria.* Die saure Flüss., aus der sich die gelbe Masse abgesetzt hatte, giebt beim Abdampfen eine bedeutende Menge Oxalsäure nebst einer geringen Menge der gelben Substanz, die in der Salpetersäure aufgelöst war.

Diesen beiden Säuren gesellt sich gewöhnlich noch eine dritte zu, die ein Produkt der weiteren Oxydation ist. — Diese Säure ist dem äusseren Ansehen nach den beiden vorhergehenden fast ganz gleich. Von den letzteren lässt sie sich auf eine leichte und einfache Weise trennen, wenn man sie mit denselben vermischt erhalten sollte; doch kann man sie durch blosse Oxydation fast ganz rein und frei von jeder Einmischung erhalten, und zwar auf folgende Weise: Die Aloë wird, wie bei der Darstellung der beiden vorhergehenden Säuren, mit 8 Theilen Salpetersäure behandelt; nachdem die erste Einwirkung vorüber ist, bringt man die Flüssigkeit in eine Retorte und destillirt die vorhandene Salpetersäure ab; nachher setzt man noch nach und nach 3 bis 4 Theile starker Salpetersäure hinzu und destillirt wieder ab. Hierbei findet eine sehr langsame Einwirkung statt; sie dauert unter Entwickelung von Stickoxydgas einige Tage lang fort. Nachdem man den grössten Theil der Salpetersäure abdestillirt hat, setzt man zur Flüssigkeit Wasser, bis alles in der Säure Gelöste gefällt ist. Man erhält hierdurch eine Masse von grünlich gelber Farbe, die bei genauer Betrachtung aus lauter ganz kleinen glänzenden Schuppen bestehend sich zeigt. Die Masse wird auf ein Filtrum gebracht und ausgewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr gelb, sondern von einer zart purpurrothen Farbe durchläuft. Sie besteht nun fast nur aus einer einzigen Säure im Zustand von beinahe vollkommener Reinheit. Diese Säure nennt der Verf. Chrysamminsäure.

Bisweilen findet sich mit dieser letzten Säure eine andere vermischt, die derselben äusserst ähnlich ist, doch bildet sie sich selten und dann nur in sehr geringer Menge, weil sie, wie es scheint, das Produkt einer heftigen und lange fortgesetzten Oxydation der Chrysamminsäure ist.

Dampft man die saure gelbe Flüssigkeit ein, aus der sich die Chrysamminsäure abgesetzt hat, bis sie ziemlich concentrirt worden ist, und lässt

dann erkalten, so krystallisirt aus derselben eine grosse Masse Oxalsäure heraus, gemengt mit einer andern Säure, die in schönen, gelben, goldglänzenden Schuppen krystallisirt sich findet. Es ist dieses die Säure, die man für Kohlenstickstoffsäure gehalten hat. Sie kann von der Oxalsäure durch blosses Waschen mit kaltem Wasser getrennt werden, in dem sie nur wenig löslich ist. Die Masse wird auf ein Filtrum gebracht und mit kaltem W. ausgewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr gelb, sondern dunkelgelbbraun durchläuft, und in der durchgelaufenen Flüssigkeit keine Spur Oxalsäure mehr enthalten ist. Sie stellt nun eine Masse von goldgelben, starkglänzenden Schuppen dar, die keine regelmässige krystallinische Form zeigen, wenn sie sich auch noch so langsam gebildet haben. Diese Säure nennt der Verf. Chrysolepinsäure.

Sie ist das letzte oder eines der letzten Glieder dieser Reihe von Körpern. Je länger die Behandlung mit Salpetersäure fortgesetzt wird, desto mehr bildet sich davon. — Wird die Aloë mit Salpetersäure so lange behandelt, bis keine Einwirkung mehr stattfindet, so werden alle, oder wenigstens der grösste Theil der Oxydationsprodukte zuletzt in dieses übergeführt. Diese Verwandlung scheint indessen mit allen Oxydationsprodukten nicht stattzufinden, denn die Chrysamminsäure konnte man durch eine lange fortgesetzte Behandlung mit rauchender Salpetersäure nicht in Chrysolepinsäure überführen. Vermöge ihrer leichten Auflöslichkeit in Salpetersäure oder in salpetersäurehaltigem Wasser lässt sich die Chrysolepinsäure leicht und einfach von den vorhergehenden Säuren trennen. Sie findet sich immer in der sauren Flüss. aufgelöst, aus der die andern Säuren durch Wasser gefällt worden sind. War die Behandlung mit Salpetersäure lange fortgesetzt, so bekommt man sie blos mit Oxalsäure gemengt, beim Abdampfen der Flüssigkeit; war die Behandlung nicht so lange fortgesetzt, bis die durch die Oxydation erzeugte gelbe, unlösliche Masse ganz in Chrysamminsäure übergeführt war, so bekommt man die Chrysolepinsäure gemengt mit Aloëtinsäure, die sich ebenfalls ziemlich leicht in der Salpetersäure löst und die auf eine weiter unten anzugebende Weise von der ersteren getrennt wird.

1) Chrysolepinsäure. War die Behandlung mit Salpetersäure lange fortgesetzt, so ist die wie oben dargestellte Chrysolepinsäure rein. War dies nicht der Fall, so ist sie noch mit Aloëtinsäure gemengt, was man leicht daran erkennt, dass die krystallinischen Blätter der Chrysolepinsäure mit kleinen Massen eines gelben, unkrystallinischen Körpers gemengt erscheinen. Von dieser Einmengung befreit man sie auf folgende Weise: die Masse wird mit kohlensaurem Kali behandelt. Sie löst sich zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf. Diese wird langsam abgedampft; dabei setzt sich das chrysolepinsaure Kali wegen seiner schwereren Löslichkeit zuerst ab und zwar als

eine krystallinische Kruste, die sich auf dem Boden und an den Wänden des Gefässes ansetzt. Es wird, so wie es sich bildet, herausgenommen. Beim weiteren Abdampfen krystallisiren das chrysolepinsaure und das aloëtinsaure Kali zusammen heraus; die leichten flockigen Krystalle des letzteren lassen sich durch Abspülen mit kaltem Wasser leicht von den ersteren trennen. Das chrysolepinsaure Kali, was man auf diese Weise erhält, wird wieder aufgelöst und krystallisiren gelassen. Die erhaltenen Krystalle werden in kochendem Wasser aufgelöst und durch Salpetersäure zersetzt. Beim Erkalten krystallisirt die Chrysolepinsäure in schönen, goldgelben, glänzenden Schuppen heraus, die viel Aehnlichkeit mit der Kohlenstickstoffsäure haben, doch eine dunklere Farbe, stärkeren Glanz und keine regelmässig krystallinische Form besitzen.

Die Chrysolepinsäure ist in Wasser löslich, doch weniger, als die Kohlenstickstoffsäure. Die Auflösung hat eine dunkel gelbbraune Farbe und einen intensiv bittern Geschmack. Durch einen kleinen Zusatz von Salpetersäure wird sie hellgelb gefärbt. Beim Erkalten der kochenden Auflösung setzt sich die Säure nicht wieder in denselben krystallinischen Schuppen ab, sondern als ein gelbes, völlig unkrystallinisches Pulver; löst man sie dagegen im Kochen in Wasser auf, das etwas Salpetersäure enthält, so fällt sie beim Erkalten wieder in Schuppen heraus. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Salpetersäure und andere Mineralsäuren lösen ebenfalls bedeutende Quantitäten davon auf. — An der Luft langsam erhitzt, schmilzt sie zuerst zu einem braungelben Fluidum, ohne Zersetzung zu erleiden; weiter erhitzt, fängt sie an zu kochen und sich zu verflüchtigen, unter Verbreitung eines dicken, gelben, erstickenden Rauchs, der, eingeathmet, ein unerträgliches Stechen und im Schlund einen intensiv bittern Geschmack erzeugt. Schnell erhitzt, fängt sie Feuer und brennt ab mit einer leuchtenden, aber wenig russenden Flamme, unter Zurücklassung von etwas Kohle. In einer an einem Ende verschlossenen Röhre erhitzt, schmilzt sie zuerst zu einer dicken braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt; weiter erhitzt, fängt sie an, sich zu verflüchtigen, unter Ausstossen desselben, die Respirationsorgane heftig angreifenden Dampfs; dieser Dampf condensirt sich in den kälteren Theilen der Röhre zu einem braunen Fluidum, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt; stärker erhitzt, findet ein heftiges Kochen statt und die ganze Masse zersetzt sich plötzlich mit einer ziemlich heftigen Explosion und einer Feuererscheinung; die Röhre wird mit Russ erfüllt und man bemerkt zugleich einen starken Geruch nach salpetriger Säure, dem sich ein aromatischer bittermandelölartiger Geruch beimischt.

Trocknes Chlorgas über Chrysolepinsäure geleitet, entwickelt nicht die geringste Spur Salzsäure, selbst wenn die Säure im Schmelzen erhalten wird.

— Mit Kalilauge im Ueberschuss abgedampft, wird die Chrysolepinsäure, unter reichlicher Entwicklung von Ammoniak, zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst sie auf, ohne sie zu verändern.

Nach der Analyse zeigt die Chrysolepinsäure dieselbe Zusammensetzung wie die Kohlenstickstoffsäure (Pikrinsalpetersäure) nach DUMAS neuester Arbeit. Nämlich:

C	31,97	32,27
H	1,36	1,46
N	18,51	18,68
O	48,16	47,59
	100,00	100,00

Das bei 100° getrocknete Kalisalz besteht aus:

C	27,36	27,46	12 =	917,22	27,27
H	1,05	1,00	4 =	24,95	0,74
N	15,84	15,89	6 =	531,12	15,79
O	38,19	38,09	13 =	1300,00	38,66
KO	17,56	17,56	1 =	589,92	17,54
	100,00	100,00		3363,21	100,00

Die chrysolepinsauren Salze haben im Allgemeinen grosse Aehnlichkeit mit den kohlenstickstoffsauren. Sie detoniren alle mit der nämlichen Heftigkeit, sie sind alle mehr oder weniger gelb oder gelbbraun gefärbt, wie die kohlenstickstoffsauren, unterscheiden sich aber wesentlich von den letzteren durch ihre viel leichtere Löslichkeit und bilden folglich grössere und wohlausgebildetere Krystalle.

Das Kalisalz ist viel leichter löslich, als das kohlenstickstoffsaure. Seine Auflösung in Wasser ist dunkelbraun. Es krystallisirt in langen Nadeln aus einer verdünnten Lösung, in kleinen Blättern aus einer concentrirten. Die Krystalle sind im durchfallenden Licht gelbbraun, im auffallenden zeigen sie einen schönen violetten Metallglanz.

Das Natronsalz ist dem Kalisalz ähnlich; es ist leichter löslich. Es krystallisirt in sehr langen Nadeln, die spitz zulaufen und deren Flächen stark gestreift erscheinen; im reflectirten Licht zeigen sie oft einen grünen Metallglanz.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in kleinen dunkelbraunen Nadeln.

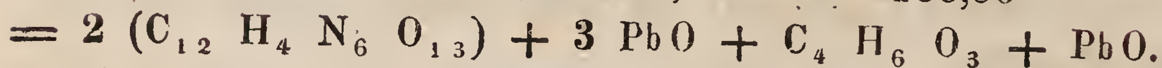
Das Barytsalz ist leicht löslich; es wird gebildet durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes mit einem auflöslichen Barytsalz; es krystallisirt in kurzen, dunkelgelben Prismen.

Das Silberoxydsalz wird gebildet, wenn man eine heisse Auflösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt; beim Erkalten kry-

stallisirt es heraus in kleinen dunkelbraunrothen Nadeln, die oft ein Farbenspiel von roth und grün zeigen.

Mit **Bleioxyd** geht die Säure mehrere Verbindungen ein. — Setzt man zu einer kochenden Lösung des Kali- oder Natronsalzes einen Ueberschuss von neutralem essigsauren Bleioxyd, so entsteht ein geringer rothbrauner Niederschlag; die Flüssigkeit davon abfiltrirt, setzt nach mehreren Stunden eine Masse von hellgelben Krystallblättern ab, deren Flächen einen starken Glanz besitzen. Diese Krystalle sind eine Verbindung von einem basischen Bleioxydsalz mit essigsaurem Bleioxyd. Werden sie mit Schwefelsäure gekocht, so entwickelt sich eine reichliche Menge Essigsäure. Mit Wasser gekocht, werden sie zersetzt; durch längeres Kochen werden sie vollkommen in ein gelbes, in Wasser unlösliches Pulver verwandelt. Dieses Pulver abermals mit einem grossen Ueberschuss von essigsaurem Bleioxyd gekocht, löst sich vollkommen auf; beim Erkalten der Lösung krystallisiren die nämlichen hellgelben, stark glänzenden Blätter heraus. Durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt, sodann bei 100° getrocknet, gab diese Verbindung folgende Resultate:

C	17,79	17,05	28 =	18,18
H	1,12	1,03	14 =	0,74
N	8,82	8,46	12 =	9,04
O	24,71	25,90	29 =	24,64
PbO	47,56	47,56	4 =	47,40
	100,00	100,00		100,00



$= 2\,(C_{12}\,H_4\,N_6\,O_{13}) + 3\,PbO + C_4\,H_6\,O_3 + PbO.$

Wenn man diese Verbindung mit Wasser behandelt, dem man eine geringe Quantität Essigsäure zugesetzt hat, so löst sie sich vollkommen auf zu einer dunkelbraunen Lösung; dampft man diese ab, mit der Vorsicht, immer einen ganz geringen Ueberschuss von Essigsäure in der Flüssigkeit zu haben, so krystallisirt, wenn die Lösung ziemlich concentrirt geworden ist, ein Salz in kleinen dunkelbraunen, metallglänzenden Schuppen heraus, die mit dem Kalisalz grosse Aehnlichkeit zeigen. — Dieses Salz stellt wahrscheinlich das neutrale Bleioxydsalz dar.

2) **Chrysamminsäure.** Durch die ausserordentliche Schwerlöslichkeit des chrysamminsauren Kali's, welche die des kohlenstickstoffsauren und fast jedes andern bekannten Kalisalzes bei weitem übertrifft, ist ein leichtes Mittel gegeben, diese Säure vollkommen von allen den sie begleitenden Körpern zu trennen. Zu diesem Ende wird die durch lange fortgesetzte Behandlung der Aloë mit Salpetersäure erhaltene gelbe Masse, nachdem sie mit Wasser vollkommen gefällt und nachher ausgewaschen worden ist, mit kohlensaurem Kali behandelt; sie wird damit gekocht, um alle Theile der

Masse an Kali zu binden. Die Flüssigkeit ist dunkelroth oder braunroth. Nach dem Erkalten setzt sich das chrysamminsaure Kali als dunkelrothes, fast unlösliches Pulver zu Boden; es wird auf ein Filtrum gebracht und ausgewaschen. Ist die durchlaufende Flüssigkeit nur hellroth gefärbt, so ist kein anderes Kalisalz zugegen; ist sie aber dunkelroth oder braunroth, so erhält sie aloëtinsaures oder aloëresinsaures Kali oder beide zugleich aufgelöst. Das chrysamminsaure Kali wird im letzteren Fall so lange ausgewaschen, bis die Flüssigkeit hellroth durchläuft. Hierdurch werden alle Kalisalze, die ausserdem noch vorhanden sein können, vollkommen entfernt. — Die zurückbleibende dunkelrothe, aus chrysamminsaurem Kali bestehende Masse wird nun in kochendem Wasser aufgelöst und die Lösung kochendheiss filtrirt; auf dem Filtrum bleiben Sand, Kohle und ähnliche Verunreinigungen der Aloë zurück. Beim Erkalten der kochendheissen Lösung setzt sich das chrysamminsaure Kali als eine Masse von kleinen dunkelgrünen Schuppen und Krystallnadeln ab, die einen schönen goldgrünen Metallglanz zeigen. Diese Masse, die das chrysamminsaure Kali im Zustand vollkommener Reinheit darstellt, wird, um die Säure daraus darzustellen, in kochendem Wasser wieder aufgelöst und durch Salpetersäure zersetzt. Die Chrysamminsäure fällt als ein fast unlösliches gelbes Pulver zu Boden. — Sie wird auf ein Filtrum gebracht und ausgewaschen, bis alle Salpetersäure entfernt ist; dies merkt man daran, dass die Flüssigkeit nicht mehr gelb, sondern von einer zart purpurrothen Farbe durchläuft.

Die Chrysamminsäure stellt nun ein grünlich-gelbes Pulver dar, das bei genauerer Betrachtung aus lauter ganz kleinen, glänzenden Schuppen besteht. Sie ist in Wasser, selbst beim Kochen, kaum löslich, doch ertheilt sie demselben eine purpurrothe Farbe; die Lösung hat einen bittern Geschmack. In Alkohol und Aether ist sie löslicher. Salpetersäure und andere Mineralsäuren lösen ebenfalls mehr davon auf. An der Luft langsam erhitzt, schmilzt sie zuerst zu einem braunen Fluidum, unter starker Gasentwicklung und Verbreitung eines geringen grünlichen Dampfes; rasch erhitzt, verpufft sie heftig und brennt dann ab mit einer leuchtenden und stark russenden Flamme, eine schwer verbrennliche Kohle zurücklassend. In einer an einem Ende verschlossenen Röhre erhitzt, schmilzt sie zuerst unter Gasentwicklung, aber zersetzt sich gleich darauf mit einer ziemlich heftigen Verpuffung und einer lebhaften Feuererscheinung; die Röhre wird ganz mit Russ angefüllt, und es entwickelt sich ein auffallend starker Geruch nach Blausäure, vermischt mit einem Geruch nach salpetriger Säure.

Wird trocknes Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur über die Säure geleitet, so findet keine Einwirkung statt; wird sie gelinde erwärmt, so entwickeln sich deutliche Dämpfe von Salzsäure, die sich bei steigender Tempe-

ratur noch vermehren, da aber, wenn man versucht, die Säure im Schmelzen zu erhalten, sie sich augenblicklich zersetzt, so konnte diese Einwirkung nicht weiter fortgesetzt werden. Kaustisches Kali wirkt in der Kälte nicht zersetzend auf die Chrysamminsäure; beim Kochen löst sie sich auf zu einer braungrünen Flüssigkeit; bei fortgesetztem Kochen entwickelt sich reichlich Ammoniak; Säuren fällen aus der Lösung grünbraune Flocken; wird die Lösung mit einer Säure im Ueberschuss gekocht, so entwickelt sich ein starker Geruch nach Blausäure. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefels. und Salpetersäure scheinen neue eigenthümliche Körper zu entstehen.

Die krystallisirte Säure besteht aus:

C	40,39	40,44	40,16	40,21	15 =	1146,5	40,57
H	1,15	1,18	1,21	1,27	4 =	24,9	0,88
N	12,47	12,48	12,40	12,41	4 =	354,0	12,53
O	45,99	45,90	46,23	46,11	13 =	1300,0	46,02
	100,00	100,00	100,00	100,00		2825,4	100,00

Das wasserfreie Kalisalz enthält:

C	34,79	34,31	15 =	1146,5	34,70
H	0,82	0,09	2 =	12,4	0,37
N	10,79	10,59	4 =	354,0	10,72
O	35,72	36,13	12 =	1200,0	36,35
KaO	17,88	17,88	1 =	589,9	17,86
	100,00	100,00		3302,8	100,00

Das durch doppelte Zersetzung als rothes unlösliches Pulver erhaltene Barytsalz enthält:

C	30,29	30,44	31,71	15 =	1146,5	31,23
H	1,40	1,15	1,16	2 =	12,4	0,34
N	9,35	9,40	9,79	4 =	354,0	9,64
O	33,42	33,46	31,79	12 =	1200,0	32,72
BaO	25,54	25,55	25,55	1 =	956,8	26,07
	100,00	100,00	100,00		3669,7	100,00

Das Bleioxydsalz, welches ebenfalls durch doppelte Zersetzung des chrysamminsauren Kali's mit einem löslichen Bleioxydsalz gebildet wird, und ein unlösliches ziegelrothes Pulver darstellt, gab folgende Resultate:

C	27,20	15 =	1146,5	27,91
H	0,78	2 =	12,4	0,30
N	8,40	4 =	354,0	8,62
O	29,43	12 =	1200,0	29,22
PbO	34,19	1 =	1394,5	33,95
	100,00		4107,4	100,00

Die Salze der Chrysamminsäure zeichnen sich durch ihre ausserordentliche Schwerlöslichkeit aus. Sie krystallisiren meistens in ganz kleinen Nadeln oder Schuppen, deren Krystallflächen gewöhnlich einen schönen goldgrünen Glanz zeigen; selbst die unlöslichen zeigen denselben Glanz, wenn sie mit einem harten Körper gerieben werden. Wenn sie erhitzt werden, so verpuffen sie meistens mit grosser Heftigkeit, doch nicht so heftig, wie die chrysolepinsauren Salze.

Das Kalisalz krystallisirt aus einer kochendheissen Lösung in kleinen goldgrünen Krystallblättern; wenn die Lösung schnell erkaltet, so setzt sich das Salz oft als ein prächtig carminrothes Pulver ab, das unter dem Mikroskop aus lauter kleinen Krystallnadeln zu bestehen zeigt, deren Krystallflächen einen goldgelben Glanz besitzen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist dieses Salz in 1250 Theilen Wasser löslich, kochendes Wasser löst es mit ziemlicher Leichtigkeit auf. Die Lösung hat eine schöne rothe Farbe.

Das Natronsalz hat vollkommen dasselbe Ansehen, wie das Kalisalz, und besitzt denselben Grad der Löslichkeit.

Mit Ammoniak geht die Chrysamminsäure eine Verbindung ein, allein sie ist darin nicht als Chrysamminsäure enthalten, sondern sie hat eine eigenthümliche Veränderung dadurch erlitten, auf die der Verf. weiter unten zurückkommen wird.

Das Baryterdesalz wird erhalten durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes mit einem Barytsalz; es fällt als ein schön zinnoberrother schwerer Niederschlag zu Boden. Es ist in Wasser vollkommen unlöslich. Beim Erhitzen verpufft es. Wenn es mit einem harten Körper gerieben wird, so zeigt der Strich einen goldgelben Glanz.

Das Kalksalz ist ein dunkelrothes, unlösliches Pulver, an dem Spuren von Krystallisation zu erkennen sind.

Das Magnesiasalz wird erhalten durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes mit schwefelsaurer Magnesia. Es hat ein vollkommen gleiches Ansehen mit dem Kalisalz.

Das Zinkoxydsalz krystallisirt in kleinen dunkelrothen Nadeln; es zeigt im reflektirten Lichte einen goldgelben Glanz.

Das Kupferoxydsalz wird erhalten durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd; es ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter löslich. Beim Erkalten der kochenden Lösung krystallisirt es heraus in kleinen dunkelpurpurrothen Nadeln, die im reflektirten Licht einen goldgelben Glanz zeigen. Die Auflösung ist schön purpurroth.

Das Bleioxydsalz ist ein unlösliches ziegelrothes Pulver; der Strich ist goldgelb.

Das Silberoxydsalz fällt beim Vermischen einer kochenden Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als ein dunkelbrauner Niederschlag zu Boden. Es ist nicht ganz unlöslich in kochendem Wasser, dem es eine dunkelrothe Farbe ertheilt. Spuren von Krystallisation sind an ihm zu erkennen. Der Strich hat einen goldgelben Glanz.

Wird Chrysamminsäure mit wässrigem Ammoniak gekocht, so löst sie sich auf zu einer dunkelpurpurrothen Flüssigkeit, die beim Erkalten einen Körper in kleinen dunkelgrünen Krystallnadeln absetzt. Wird zur kochenden Lösung desselben Salpetersäure gesetzt, so fällt keine Chrysamminsäure heraus, wie bei den andern chrysamminsauren Salzen, sondern die Flüssigkeit wird blos hell purpurroth gefärbt; beim Erkalten setzt sich aus der Flüssigkeit ein Körper in kleinen schwarzen, diamantglänzenden Blättern ab; mit Salpetersäure lange gekocht, wird dieser Körper wieder in Chrysamminsäure verwandelt. Mit Ammoniak liefert er wieder die nämliche krystallisirte Verbindung, wie die Chrysamminsäure. Wird diese Ammoniakverbindung durch Kochen von überschüssigem Ammoniak befreit, so kann man durch doppelte Zersetzung mit Baryt-, Blei-, Kupferoxyd-, Silberoxyd- und andern Metalloxydsalzen Verbindungen erhalten, die aber ganz verschieden sind von den Verbindungen der Chrysamminsäure. Wird die Ammoniakverbindung mit kaustischem Kali gekocht, so entwickelt sich Ammoniak, und sie wird in chrysamminsaures Kali verwandelt. Wird das chrysamminsaure Silberoxyd mit Ammoniak behandelt, so wird es dunkelpurpurroth und krystallinisch, ohne sich aufzulösen; mit Salpetersäure zersetzt, liefert es nun keine Chrysamminsäure mehr, sondern es löst sich beim Kochen vollständig auf, und beim Erkalten scheiden sich kleine, schwarze, glänzende Blätter ab, ganz dieselben dem Ansehen nach wie die durch directe Behandlung der Chrysamminsäure erhaltenen.

Wird Chrysamminsäure mit starker, am besten rauchender Salpetersäure behandelt, so löst sie sich vollkommen auf; wird die Salpetersäure gekocht, so entwickelt sich Stickoxydgas. Wird das Kochen so lange fortgesetzt, bis keine Einwirkung mehr stattfindet, so krystallisirt beim Erkalten ein Körper in kleinen goldgelben, glänzenden Schuppen heraus, die der Chrysolepinsäure äusserst ähnlich sehen. Es scheint dies eine eigenthümliche Säure zu sein. Sie liefert mit Kali eine dunkelrothe Verbindung, die in kaltem und kochendem Wasser unlöslich ist. Die Natronverbindung krystallisirt in kleinen goldgrünen Nadeln, die dem chrysamminsauren Natron sehr ähnlich, aber viel leichter löslich sind.

Wird die Chrysamminsäure mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so entsteht in der Kälte keine Einwirkung; wenn sie damit erwärmt wird, so löst sie sich auf zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, ohne Entwickelung

von schwefliger Säure. Beim Erkalten setzt sich aus der Flüssigkeit ein Körper in kleinen grauschwarzen, diamantglänzenden Blättern ab, die sich beim Verdünnen mit Wasser vermehren. Dieser Körper liefert mit Kali eine in kleinen Nadeln krystallisirte Verbindung, die sich in kochendem Wasser mit brauner Farbe lösen und durch Salpetersäure zersetzt einen in kleinen, gelben, starkglänzenden Blättern krystallisirten Körper liefern, der ein ganz verschiedenes Ansehen von der Chrysamminsäure hat.

3) und 4) Aloëtinsäure, Aloëresinsäure. Diese beiden Säuren sind an Kali gebunden, in der vom chrysamminsauren Kali abfiltrirten Flüssigkeit enthalten. — Diese Flüssigkeit ist blutroth oder braunroth gefärbt. Man setzt Chlorbaryum hinzu. Hierdurch wird die Aloëresinsäure in Verbindung mit Baryt als unlöslicher braunrother Niederschlag gefällt; der aloëtinsaure Baryt bleibt aufgelöst. Man bringt den Niederschlag auf ein Filtrum und wäscht ihn aus, bis die Flüssigkeit beinahe farblos durchläuft. Zur Flüssigkeit setzt man Salpetersäure, wodurch die Aloëtinsäure als unlösliches gelbes Pulver ohne Spuren von Krystallisation gefällt wird. Die Aloëtinsäure bildet meistens sehr lösliche Salze. Das Kalisalz löst sich mit blutrother Farbe in Wasser auf; es bildet kleine glänzende mikroskopische Nadeln. Lässt man die Lösung desselben sehr langsam verdunsten, so bildet es lange rubinrothe, glänzende Krystallnadeln. Die Aloëresinsäure erhält man durch Zersetzung des Barytsalzes mit Salpetersäure. Ihre Verbindungen mit den Metalloxyden sind meistens unlöslich und braunroth gefärbt; ihre alkalischen Salze lassen sich nicht krystallisiren, sondern bilden beim Abdampfen dicke, gallertartige, braunrothe Massen.* *(Ann. der Chem. und Pharm. XXXIX. S. 1 — 25.)*

Untersuchung mehrer gallussauren Metallsalze, von H. Bley.

Folgende Versuche hat der Verf. im Laboratorium von Wackenroder angestellt.

1) Gallussaures Kupferoxyd. Man versetzte essigsaures Kupferoxyd mit einer warmen Lösung der Gallussäure, und zwar so, dass in einem Falle (*a*) die Säure, in einem andern (*b*) das Kupfersalz überschüssig war. Man erhielt in beiden Fällen voluminöse braunrothe Niederschläge, welche unter dem Mikroskop keine Spur von Krystallisation zeigten. Der Niederschlag (*b*) war etwas heller gefärbt als der Niederschlag (*a*). Wurde zu der von (*a*) abfiltrirten gallussäurehaltigen Flüssigkeit essigsaures Kupferoxyd

* Boutins Cyanil hat der Verf. nie bemerkt.

gesetzt, so erfolgte wegen des grossen Ueberschusses von Säure kein Niederschlag.

Beide Niederschläge lösten sich in mässig verdünnter Salzsäure vollständig und leicht mit grüner Farbe in der Kälte auf. Hieraus lässt sich schon auf die Abwesenheit des Kupferoxyduls schliessen. Die grüne Auflösung wurde auf Zusatz von Ammoniak braun, und liess, wenn man noch Schwefelwasserstoff hinzubrachte, keinen Niederschlag fallen. Wurde die salzsaure Lösung mit Aetzkali versetzt, so wurde sie ebenfalls braun, liess aber auf Zusatz von Schwefelwasserstoff schwarzbraune Flocken fallen. Kaliumeisencyanür gab mit der sauren Lösung einen rothbraunen Niederschlag.

Das bei 90° getrocknete Salz *a* hinterliess beim Verbrennen 47,5 p. c. Kupferoxyd, woraus sich $3\,CuO + \overline{G}$ oder $7\,CuO + 2\,\overline{G} + 4\,aq$ berechnen lässt. — Das Salz *b* hinterliess nahe 50 p. c. Kupferoxyd, woraus sich $7\,CuO + 2\,\overline{G}$ oder $4\,CuO + \overline{G} + 2\,aq$ ergiebt.

2) *Gallussaures Wismuthoxyd.* Eine Lösung von basisch-essigsaurem Wismuthoxyd in vieler überschüssiger Essigsäure nebst Salpetersäure wurde mit einer warmen Lösung von Gallussäure im Ueberschuss versetzt, wodurch sich ein hellgelber Niederschlag erzeugte. Wurde zu der abfiltrirten gallussäurehaltigen Flüssigkeit etwas von der Lösung des salpetersauren Wismuthoxyds gesetzt, so erfolgte kein Niederschlag, wohl aber wurde die Flüssigkeit schön dunkelgelb. Allmählig schied sich auf der Oberfläche und am Boden eine gelbe Salzmasse ab, welche durch ein Filter von der Lösung geschieden ward. Beim Eindampfen gab die Flüssigkeit noch einen geringen gelben Niederschlag. Die beiden ersten Niederschläge zeigten sich unter dem Mikroskop als durchaus unkrystallinisch.

Beide Niederschläge wurden in dem Liebig'schen Apparate bei 90° C. getrocknet, und dann auf dieselbe Weise, wie die Kupfersalze, in einem tiefen Porcellantiegel verbrannt, und das erhaltene Wismuthoxyd geglüht. — Der erste Niederschlag hinterliess 51,66 p. c. Wismuthoxyd, der zweite 51,3 p. c.; beide sind sich also gleich und die Formel $2\,Bi\,O + \overline{G} + 2\,aq$ entspricht ihnen am besten.

3) *Gallussaures Zinnoxydul.* Man versetzte eine Lösung von Zinnchlorür in verdünnter Salzsäure mit einem Ueberschuss einer warmen Lösung von Gallussäure, wodurch sich ein voluminöser weisser Niederschlag erzeugte. Dieser ist in einem Ueberschuss des Zinnchlorürs auflöslich. Die Quantität des erhaltenen Niederschlags war sehr gering; deshalb versetzte man die Lösung des Zinnchlorürs mit einem Ueberschuss von saurem gallussauren Natron, wodurch der Niederschlag in weit bedeutenderer Menge sich erzeugte. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirten in der Kälte allmählig weisse, seidenglänzende Nadeln heraus, welche man für ein neutrales oder saures

Zinnsalz hielt. Sie erwiesen sich jedoch bei der chemischen und krystallologischen Untersuchung als reine Gallussäure. Eben so erhielt man beim gelinden Eindampfen der Flüssigkeit nur diese Krystalle. — Der bei 90° getrocknete Niederschlag hinterliess beim Verbrennen eine 55,5 p. c. Zinnoxydul entsprechende Menge Zinnoxyd; was auf die Formel 5 Sn O + 2 $\overline{G}$ führt.

4) Eine warme wässrige Lösung der Gallussäure mit frisch gefälltem Zinkoxydhydrat digerirt, löste dasselbe in geringer Menge und gab eine gelbgrüne Flüssigkeit, aus welcher sich in der Kälte allmählig weisse, seidenglänzende Nadeln von gallussaurem Zinkoxyd ausschieden. Sie erscheinen unter dem Mikroskop als Prismen, deren Form wegen ihrer Feinheit durchaus nicht näher bestimmt werden konnte. Man erhielt zu wenig von den Krystallen, um sie einer Analyse unterwerfen zu können. Ein Ueberschuss von Zinkoxydhydrat färbte sich in Berührung mit Gallussäurelösung blaugrau.

5) Frisch gefälltes kohlensaures Kobaltoxyd gab, mit einem Ueberschuss einer warmen Gallussäurelösung versetzt, eine rothe Flüssigkeit. Diese ward beim gelinden Abdampfen immer dunkler, und gab beim Krystallisiren schwarzbraune, büschelförmig gruppirte Krystalle, welche zu viel huminsaures Kobaltoxyd enthielten, um analysirt werden zu können. Die Krystalle zeigten sich unter dem Mikroskop als Prismen, deren Form nicht näher zu bestimmen war. Wurde ein Ueberschuss des basisch-kohlensauren Kobaltoxyds mit der Gallussäurelösung zusammengebracht, so färbte es sich schwarzbraun.

6) Frisch gefälltes Nickeloxydhydrat gab, mit einem Ueberschuss der Gallussäurelösung behandelt, eine grüne Flüssigkeit, welche beim gelinden Eindampfen braungelb wurde und einen schwarzen Bodensatz fallen liess. Beim Krystallisiren erhielt man graubraune, schwach glänzende, nadelförmige Krystalle. Diese erschienen unter dem Mikroskop als durchsichtige Prismen, deren Form nicht näher zu bestimmen war. Sie waren von einer undurchsichtigen Masse, wahrscheinlich humins. Nickeloxyd, umgeben. Gallussäurelösung färbte einen Ueberschuss von Nickeloxydhydrat braunroth. *(Arch. der Pharm. XXVI. p. 169 — 176.)*

Darstellung des *Lac sulphuris* nach Köhnke, nebst Bemerkungen von Wackenroder.

Die Methode von Köhnke ist folgende: Man nimmt 3 Pfund guten Aetzkalk, lässt selbigen mit 9 Pfund Wasser zerfallen und rührt 6 Pfund Schwefelblumen in diesen Brei. Nachdem man nun in einem passenden, am besten wohl eisernen Gefässe 40 Pfund Wasser zum Kochen gebracht hat,

wird nach und nach der genannte Brei hineingeschüttet. Während eines halbstündigen Kochens ist die Verbindung bewerkstelligt. Jetzt wird die Flüssigkeit in einen gut verschlossenen Topf gethan und 12 Stunden der Ruhe überlassen, dann auf einen Filtrirbeutel gegossen und der Bodensatz gut ausgewaschen. Die durchgelaufene dunkelgelbe Flüssigkeit verdünnt man mit so viel Wasser, dass das ganze Quantum 180 Pfund beträgt. Einen ganzen Tag verwendet man zur Präcipitation, bei der eine Mischung von käuflicher eisenfreier Salzsäure, mit 2 Theilen Wasser verdünnt, zu verwenden ist. Von dieser Säure sind stets kleine Portionen und zuletzt ein kleiner Ueberschuss zuzusetzen. Es werden ungefähr 18 Pfund verdünnte Säure verbraucht. Der niedergeschlagene Schwefel bleibt 48 Stunden ruhig in dem Präcipitationsgefässe stehen, alsdann wird die klare Flüssigkeit abgegossen und der Niederschlag gut ausgesüsst, so dass er sowohl von Schwefelwasserstoffgas als salzsaurem Kalk völlig frei ist. Vorsichtig ausgetrocknet, ist dann der Gewinn circa $3\frac{1}{4}$ bis $3\frac{1}{2}$ Pfund Schwefelmilch.

Wackenroder bemerkt dazu, dass hierdurch aufs Neue die Zweckmässigkeit einer nur durch Missgriffe in Misscredit gekommenen Darstellungsweise bestätigt werde.

In seinem Institute werde seit Jahren mit stets gleichmässigem Erfolge folgende Methode benutzt: Es werden 2 Gewichtstheile gereinigte Pottasche mit 1 Gewichtstheil Schwefelblumen bei gelinder Wärme in einem bedeckten Schmelztiegel geschmolzen, bis das Hepar vollkommen fliesst, wo es alsdann, etwa in einen blanken eisernen Mörser, ausgegossen wird. Die Auflösung dieser Schwefelleber in dem zehnfachen Gewichte Wassers ist rothgelb und unterscheidet sich in der That von der Auflösung des Schwefels in kaustischer Kalilauge in nichts Anderem, als in einem Gehalte von Schwefelsäure, deren Menge aber variabel zu sein scheint. Hat die filtrirte Lösung etwa 12 Stunden lang in einem bedeckten Gefässe gestanden, so wird sie von dem Niederschlage, der sich vielleicht darin gebildet hat, abgegossen. Man kann nun den Schwefel mit verdünnter Salzsäure präcipitiren, wird aber, weil nichts darauf ankommt, lieber die billigere Schwefelsäure dazu verwenden. Die gemeine englische Schwefelsäure ist vollkommen gut dazu, nur darf man sie nicht in ihrem rohen Zustande anwenden, weil sonst die Schwefelmilch bleihaltig werden muss, und arsenikhaltig werden kann, wozu sich die Belege als Specimina einer kurzsichtigen pharmaceutischen Praxis in W.'s Sammlung vorfinden. Man verdünnt die Schwefelsäure mit 8 Theilen Wasser, leitet eine Weile Schwefelwasserstoffgas hindurch, filtrirt sie nachher und lässt sie in einer leicht bedeckten Flasche mehrere Tage lang stehen. Mit dieser verdünnten, gereinigten Säure wird die Auflösung des Hepars unter Umrühren binnen kurzer Zeit successive vermischt, bis die Flüssigkeit einen

kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure zeigt, also das Lackmuspapier mässig und bleibend roth färbt. Die gefällte Schwefelmilch wird dann sofort durch ein geeignetes Filtrum von der Flüssigkeit getrennt und ohne Unterbrechung mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei höchstens 25 — 30° C. erscheint sie von weisser, nicht ins Gelbliche, sondern ins Graue geneigter Farbe, und bildet kein loses Pulver, wie die Schwefelblumen, sondern eine klümperige Masse, welche aber beim leisesten Drucke zu einem äusserst feinen Pulver zerfällt. Beim Drucke des Pulvers in einer Papierkapsel zwischen den Fingern entsteht ein schwaches knirschendes Geräusch, welches dem Knistern des Amylums nicht unähnlich ist, sich aber von dem mehr schrillenden Ton der auf gleiche Weise gedrückten Schwefelblumen bestimmt unterscheidet. Sie erscheint auch in jeder andern Hinsicht vollkommen identisch mit der aus der Lösung in Kalilauge gefällten Schwefelmilch. Sie ist vollkommen frei von jeglicher Verunreinigung und verändert sich auch beim Aufbewahren unter Zutritt der Luft, z. B. in einem mit Papier bedeckten Glase gar nicht und eben so wenig, wie die aus Aetzkalilauge mit derselben Vorsicht gefällte und ausgewaschene Schwefelmilch. Noch nach Jahr und Tag wurde sie vollkommen frei und rein von Schwefelsäure oder einer andern Säure des Schwefels gefunden.

Als Hauptmoment bei der Fällung des *Lac sulphuris* hat W. von jeher, seit er sich von dem Vorhandensein der unterschwefligsauren Salze in allen Arten der gewöhnlichen Schwefelleberlösungen überzeugt hatte, den Umstand angesehen, das in Auflösung befindliche Schwefelalkalimetall durch Säuren zwar vollkommen, aber das unterschwefligsaure Salz so wenig als möglich zu zersetzen. Der Schwefel aus der sich zersetzenden unterschwefligen Säure ist augenscheinlich verschieden von dem, welcher aus Mehrfach-Schwefelmetallen durch Säuren gefällt werden kann, was auch durch die neuesten Untersuchungen über die Schwefelmilch von H. Rose und vorzüglich durch die von J. Fritsche über den aus unterschwefligsaurem Natron gefällten Schwefel seine volle Bestätigung gefunden hat. — Man hat zwar eine Zeit lang angenommen, dass in dem aus kohlensaurem Kali und Schwefel zusammengeschmolzenen Hepar keine unterschweflige Säure enthalten sei. Abgesehen von andern Prüfungen, durch welche man sich vom Gegentheil überzeugen kann, bemerkt man die Menge der unterschwefligen Säure in der Flüssigkeit, aus welcher das *Lac sulphuris* gefällt worden ist, an der starken weissen Trübung, wenn man, wie oben ausdrücklich bemerkt wurde, die Absonderung der gefällten Schwefelmilch ohne Säumniss vornimmt.

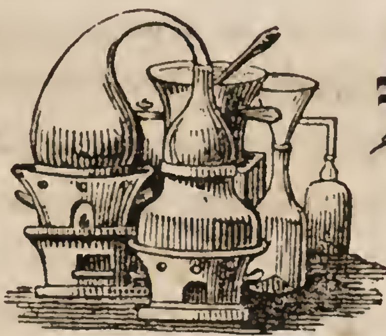
Da nun Köhnke gerade entgegengesetzt verfuhr und erst nach Verlauf von ein paar Tagen die Filtration vornahm, so schreibt W. diesem Umstande die kleine Abweichung zu, welche, nach einer eingeschickten Probe, sein

Lac sulphuris zeigt. Die Schwefelmilch von K. ist ein feines, nicht zusammenhängendes, lockeres Pulver von weisser, schwach ins Gelbliche geneigter Farbe. Ihre Feinheit wird jedoch von der nach W. Vorschrift bereiteten übertroffen, welcher Unterschied nicht allein durch das Gefühl wahrgenommen wird, sondern auch noch bestimmter unter dem Mikroskop zu erkennen ist. Uebrigens ist das Präparat vollkommen rein befunden worden, obwohl man über eine Spur von Arsenik in demselben zweifelhaft bleiben musste, da es an Material zu weiterer Untersuchung fehlte. Der Verdacht einer solchen Verunreinigung war aber um so dringender, als K. zur Fällung des *Lac sulphuris* käufliche Salzsäure anwendete. Man kann sich indessen gegen eine Verunreinigung des Präparats durch die Salzsäure leicht sichern, wenn man die Säure vorher mit Schwefelwasserstoff reinigt. Aus der Kalkschwefelleber wird man dann ohne Zweifel dasselbe ächte und wahre *Lac sulphuris* darstellen können, wie aus der Kalischwefelleber, und es wird nur darauf ankommen, ob man den billigeren Aetzkalk und die theurere Salzsäure, oder die theurere gereinigte Pottasche und die billigere Schwefelsäure zur Bereitung der Schwefelmilch zu verwenden räthlich findet. K. giebt an, 54 bis 58 p. c. der verbrauchten Schwefelblumen an *Lac sulphuris* erhalten zu haben. Nach W's Methode erhält man 60 p. c., was in Anbetracht des niedrigen Preises der Schwefelblumen keinen bedeutenden Unterschied macht. (*Arch. der Pharm. XXVI. p.* 179 — 185.)

Intelligenz-Blatt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



18. Septbr. 1841. №. 40.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber den weissen Präcipitat der *Pharm. Bor.*, von G. Krug und K. Vahle.

Um die Richtigkeit der zuletzt von Duflos für das *Hydr. amm. mur.* der *Ph. Bor.* aufgestellten Formel $2\ Hg\ Cl_2 + Hg\ O + N_2\ H_8\ Cl_2$ zu prüfen, stellten die Verf. folgende Versuche an:

Eine kleine Quantität des Präparats wurde in einer trocknen Glasröhre der Hitze einer Spirituslampe ausgesetzt. Sofort schmolz die Substanz zu einer gelblichen Flüssigkeit, liess einige Zeit hindurch Ammoniakgas entweichen, und zugleich setzte sich ein Sublimat mehr im obern Theile der Glasröhre an. Bald darauf wurde die flüssige Masse dicker, bekam eine dunklere Farbe und der Ammoniakgeruch wurde immer schwächer und schwächer, bis er bald ganz verschwand. Um genau sehen zu können, zog man nun die Röhre auf einen Augenblick aus der Flamme, wobei man deutlich sah, dass die am Boden noch liegende Masse fest war und ein krystallfaseriges rothbraunes Ansehen hatte. Abermals wurde nun die Röhre in die Flamme zurückgebracht, und die Masse sublimirte jetzt, ohne weiter zu schmelzen. Das jetzt Verflüchtigte schien sich aber mehr in dem untern Theile der Glasröhre anzusetzen.

Um nun das, was sich bei der Sublimation des weissen Präcipitats in fester Gestalt absetzt, genauer untersuchen zu können, wurde eine grössere Quantität des Präparates in einer Sandkapelle der Sublimation unterworfen, bei deren Beginn ebenfalls sogleich der stechende Geruch der Ammoniakdämpfe

wahrgenommen wurde. Nachdem Alles in die Höhe getrieben war, wurde das Sublimationsgefäss zerschlagen und das Sublimirte einer chemischen Prüfung unterworfen. Hierbei ergab sich, dass es aus Quecksilber, Ammonium und Chlor bestand, und zwar in dem Verhältnisse, dass Quecksilberchlorür, Quecksilberchlorid und Salmiak gebildet worden war.

Dem Einfluss der Hitze ausgesetzt, würde ein Präparat von der durch Duflos aufgestellten Zusammensetzung möglicherweise auf zwei verschiedene Arten zerlegt werden können.

1) Das Präparat würde bei der Erhitzung wegen seines Gehaltes an Quecksilberchlorid schmelzen, das Quecksilberoxyd würde dem Ammonium sein Chlor entreissen und zu Quecksilberchlorid werden, während Ammoniak und Wasserdampf (aus einem Doppelatom Wasserstoff des Ammoniums und dem Sauerstoff des Quecksilberoxydes gebildet) entweichen würden. Die dann in der Röhre noch der Hitze ausgesetzte Masse würde ganz aus Quecksilberchlorid bestehen, welches unverändert sublimiren würde, während die am Boden befindliche Masse bis zu dem Augenblicke, wo alles in die Höhe getrieben ist, flüssig bleiben würde.

2) Das Präparat würde bei der Erhitzung wegen seines Gehaltes an Quecksilberchlorid schmelzen und es würde Quecksilberchlorid und Chlorammonium sublimiren. Dann würde die Masse fest werden und unter Entweichung von Sauerstoff würde Quecksilberchlorür in die Höhe getrieben werden.

Weder die erste, noch die zweite Art der Zerlegung stimmt aber mit den Resultaten der Versuche überein, und daher dürfte denn auch wohl die von Duflos aufgestellte Formel dem weissen Präcipitat nicht entsprechen.

Die Formel $(Hg\,Cl_2 + N_2\,H_8\,Cl_2) + (Hg\,Cl_2 + N_2\,H_4)$ würde dagegen die beobachtete Zersetzung des Präparats erklären. Nach ihr müssten Ammoniak, Stickstoff, Salmiak, Quecksilberchlorür und Quecksilberchlorid die Produkte sein. — Dass Duflos nur halb so viel Ammoniak fand, als diese Formel erfordert, erklärt sich aus der Methode. Bei Auflösung des Präparats in Essigsäure wird das Quecksilberamid in essigsaures Ammoniak und essigsaures Quecksilberoxyd verwandelt, welche neben Salmiak und Quecksilberchlorid in Auflösung gehen. Das essigsaure Ammoniak verflüchtigt sich aber bei der angewendeten Siedehitze. — Nach obiger Formel müsste man aus 100 Th. des Präparats erhalten: Quecksilber 68,4, Ammoniak 7,7, Chlor 23,0. *(Arch. der Pharm. XXVII. p. 40 — 45.)*

Ueber Extractbereitung, von Klaucke.

Zu Darstellung der Extracte aus trocknen narkotischen Kräutern schlug der Verf. folgendes Verfahren ein:

8 Pfd. *Herb. Hyoscyam. sicc. a. c.* wurden, nachdem sie vorher durch ein gewöhnliches Speciessieb geschlagen worden waren, mit 24 Pfd. Alkohol von 80 p. c. R. in einer verzinnten kupfernen Blase übergossen und 24 St. lang einer gelinden Digestionswärme ausgesetzt, alsdann in kleinen Portionen stark ausgepresst. Die erhaltene alkoholische Flüssigkeit betrug am Gewichte 21 Pfd., war intensiv grün gefärbt und besass im vollkommensten Grade den stark narkotischen Geruch des trocknen Krautes.

Das ausgepresste Kraut wurde sogleich mit kaltem Wasser zu einem dicken Brei angerührt und liess in diesem Zustande noch einen starken spirituosen Geruch wahrnehmen. Nach einstündiger Maceration in einem wohlbedeckten Gefässe wurde es ausgepresst, die ausgepresste Flüssigkeit durch Decantiren und Coliren durch ein doppeltes wollenes Colatorium geklärt und bei gelinder Wärme unter fortwährendem Umrühren bis zur Honigdicke abgedampft. Das erhaltene Extract hatte eine hellbraune Farbe mit einem Stich ins Grünliche.

Von der Tinctur wurden durch gelinde Destillation 16 Pfd. Alkohol abgezogen, der Rückstand in eine Abrauchschale gebracht und bei einer Wärme, die nicht den Siedepunkt erreichte, ebenfalls bis zur Honigconsistenz eingedickt. Beide Extracte wurden hierauf vereinigt und bei der eben erwähnten Temperatur unter fortgesetztem fleissigen Agitiren bis zur bestimmten Extractconsistenz evaporirt. Die Menge des erhaltenen, dunkelgrünen, stark narkotisch riechenden Extracts betrug $2\frac{1}{4}$ Pfund.

Die Deplacirungsmethode lobt der Verf. sehr, besonders für *Mellago Graminis*, wo sie regelmässig aus 10 Pfund zerreiblich trockner Wurzeln $4\frac{1}{2}$ bis 5 Pfund eines ganz klaren Produkts lieferte. Der vom Verf. angewendete Apparat ist derselbe, den Geiger zur Anwendung der Realschen Presse empfohlen hat, ein Cylinder von starkem Weissblech, der zweimal so lang als breit ist, jedoch ohne den mit Einschnitten versehenen Einsatzcylinder. Die Beschickung ist ebenfalls dieselbe.

Bei mangelhafter Ausführung des letzteren, entweder bei nicht hinreichender Aufquellung der Substanz, ehe sie in den Apparat hineingetragen wird, oder auch zu fester Eindrückung derselben, vorzüglich bei schleimigen Substanzen, tritt leicht eine Hemmung des Hindurchgehens der mit den extractiven Theilen angeschwängerten Flüssigkeit ein, die oft sehr störend auf die ganze Arbeit einwirkt. Besonders nachtheilig zeigt sich diese in den warmen Sommermonaten bei der Behandlung zuckerhaltiger Stoffe, wo öfter

die gesättigte Flüssigkeit in Gährung übergeht, ehe die Extraction vollkommen beendet werden konnte.

Beseitigt wird dieser Stein des Anstosses, wenn das verdrängende Fluidum mittels eines Hebers, dessen einer Schenkel eine Länge von 3 — 4′ hat, auf die zu extrahirende Substanz geleitet wird, ähnlich dem Verfahren bei Anwendung der Realschen Presse.

10 Pfd. *Rad. Graminis* werden durch ein feines Speciessieb gestossen und mit so vielem Wasser gleichmässig angerieben, bis die Masse stark feucht geworden ist. Nach Verlauf einer Stunde bringt man dieselbe in den Cylinder unter Beachtung der Vorsichtsmassregeln, die Geiger bei der Extraction mittels der Realschen Presse bemerkt hat, und befestigt dann durch Hülfe eines genau passenden Pfropfens oben erwähnten Heber, aus einer dünnen Glasröhre verfertigt, auf den Cylinder. Der kürzere Schenkel, der durch ein Kautschukrohr mit dem grössern verbunden ist, mündet in einem Gefässe, welches mit der erforderlichen Verdrängungsflüssigkeit (circa 20 Maass Wasser) angefüllt ist. Der Druck der hierbei wirkenden Flüssigkeitssäule von 3 — 4 Fuss Höhe ist stark genug, um das Hindurchdringen der Flüssigkeit so zu befördern, dass in jeder Hinsicht ein befriedigendes Resultat erhalten wird.

Setzt man diesen Apparat des Abends in Thätigkeit, so wird, sich selbst überlassen, das Auflösungsmittel während der Nacht hindurchgetrieben, und man kann sich am folgenden Morgen überzeugen, dass die Substanz völlig erschöpft worden sei, ohne im Geringsten einer Aufwartung bedurft zu haben. Die zuerst abtröpfelnde Flüssigkeit ist stets sehr concentrirt, fast von der Stärke eines Zuckersyrups, und wird für sich aufbewahrt, um sie später der dünneren, bis zu gleicher Consistenz abgedampften, hinzuzusetzen. *(Arch. der Pharm. XXVII. p. 89 — 92.)*

Ueber *Extr. Pulsatillae*, von Rabenhorst.

Eine Beobachtung, nach welcher ein während der Sommermonate aufgehobenes Pulsatillenextract im Herbste sich wirkungslos zeigte, führte auf die Vermuthung, dass die Wirkung des Extracts in dem Anemonin zu suchen sei. Der Verf. stellte daher dasselbe aus dem Pulsatillenkraute auf folgende Art dar:

Achtzehn Pfunde frisches Pulsatillenkraut wurden zerquetscht aus einer gewöhnlichen Destillirblase mit 18 Quart Wasser der Destillation unterworfen. Nachdem 8 Quart übergegangen waren, wurde die Destillation unterbrochen. Das Destillat reagirte weder sauer noch alkalisch, roch milde, affi-

cirte weder Augen noch Nase, erregte aber auf der Zunge ein anhaltendes Brennen, war milchig trübe und mit einigen Oelflocken erfüllt. Nach dem Kohobiren wurden Augen und Nase stark afficirt. Man überliess es im Keller, wo eine Temperatur von + 10 bis 12° R. war, der Ruhe. Es blieb neun Wochen unverändert. In der zehnten Woche fiel die Temp. bis auf 6°, und nach einigen Tagen hatten sich prismatische Krystalle von Anemonin theils einzeln, theils in Gruppen am Boden und an den Wandungen des Gefässes gebildet. Man sonderte die Krystalle, und da die Flüssigkeit immer noch stark roch, so wurde sie wiederum der Ruhe überlassen. Nach mehrern Tagen verlor sich der Geruch, die Flüssigkeit wurde sehr flockig und ein feinkörniges Sediment schied sich aus. Dieses Sediment ist die von Schwarz und Heyer zuerst beobachtete Anemonensäure.

Das Anemonin wurde nun durch Dr. Böckh endermatisch, wie das *Extr. Pulsat.* gegen scrophulöses Augenleiden angewendet, aber ohne Erfolg. In ihm liegt also nicht das Wirkende des *Extr. Pulsat.*, dessen Werth dadurch sehr sinkt, dass es so schnell seine Wirksamkeit verliert. *(Arch. der Pharm. XXVII. p.* 93 — 95.)

Ueber die Bereitung einiger Tincturen, von Jahn.

Unter denjenigen Pflanzen, deren Wirksamkeit auf einem sogenannten scharfen oder narkotisch-scharfen Principe beruht, dessen Natur sehr verschieden sein kann und in den meisten Fällen noch nicht gehörig erörtert ist, wohl auch, der leichten Zerstörbarkeit und Flüchtigkeit wegen, der Reindarstellung viele Hindernisse bereitet, sind bekanntlich viele obsolet geworden. Die Ursache dieser Vernachlässigung möchte einzig und allein in der ungeschickten Form zu suchen sein, in welcher die dahin gehörigen Pflanzen in Gebrauch gezogen worden sind. Während man z. B. in früherer Zeit den frisch gepressten Saft von *Solanum nigrum*, von *Alisma Plantago*, von *Drosera rotundifolia*, von *Clematis erecta etc.* in verschiedenen Krankheiten mit sehr gutem Erfolge anwendete, oder aus dieser und mancher andern Pflanze ein, frisch destillirt gewiss sehr heilkräftiges Wasser bereitete — welche Formen freilich nicht zur Aufbewahrung dieser Arzneimittel für längere Zeit geeignet waren — hat man später — in der sogenannten Extractperiode — geglaubt, sich dieser Arzneiformen durch Extractkochung ganz überheben zu können, wodurch natürlich, zumal bei der damals üblichen handwerksmässigen Bereitung dieser Mittel, der den frühern Aerzten Wirkung leistende Stoff gänzlich verjagt oder zerstört und Produkte mit ganz anderen Eigenschaften erzielt werden mussten, worüber ein grosser Theil dieser Pflan-

zen ganz in Vergessenheit gerathen ist, obgleich Jedem, der die frische Pflanze und deren Saft einmal gekostet hat, die hohe Wirksamkeit derselben für einen oder den andern Zweck gewiss einleuchten muss.

Aber auch manche der jetzt noch gebräuchlichen Pflanzen würden sich noch heilkräftiger bezeigen, wenn man die Form, in welcher sie jetzt angewendet werden, verlassen und dafür die nach homöopathischer Weise (durch Vermischung der Pflanzensäfte mit 2 Th. Weingeist oder durch Ausstossen und Auspressen der Pflanze selbst mit Weingeist) bereiteten, gehörig geklärten Tincturen in Ermangelung des frischen Saftes oder, was gewiss ebenfalls eine sehr zweckmässige Gattung von Arzneimitteln ist, die Form von Conserven (Zerstossen der frischen Pflanze unter Zufügung von Zucker) in Gebrauch nehmen wollte.

Der Verf. hebt hier besonders Pulsatilla und Aconitum hervor.

Sichtbar besitzen wir an den nach gewöhnlicher Weise durch Digestion von trocknen Pflanzenstoffen mit stärkerem oder schwächerem Weingeist erhaltenen Tincturen kräftig wirkende Arzneimittel. Deren Wirksamkeit würde aber in höherem Grade sich herausstellen, wenn man sie sämmtlich, soweit die Pflanzen frisch zu erhalten wären, nach eben besprochener Weise anfertigte. In der Preuss. Pharmakopöe sind zwar nur wenige aus bei uns wachsenden Pflanzen (oder deren Blättern vielmehr) zu bereitende Tincturen vorgeschrieben, sie bestehen in *Tinct. Absynth.*, *Digitalis* und *Hyoscyami*, doch würden auch andere Tincturen, z. B. *Tinct. Arnicae*, *Tinct. Pimpinell.* und *Valerianae* sehr gute Arzneimittel, in solcher Weise bereitet, abgeben, wenn man diese Wurzeln, bei ersterer die Blüthen und Wurzeln, frisch zerstampfen und mit Weingeist behandeln wollte.

An vielen Pflanzen, früher im Arzneigebrauch, jetzt, weil sich die getrocknete Pflanze unwirksam zeigte, in Vergessenheit — doch im frischen Zustande hier und da noch mit Erfolg versucht, z. B. *Asclepias Vincetoxicum* (mit scharfer, Brechen erregender Wurzel), *Chenopodium olidum* (neben andern flüchtigen Theilen, Ammoniak und Schwefel enthaltend), *Paris quadrifolia*, *Ledum palustre*, *Antirrhinum Linaria* und *Cymbalaria* (alle mehr oder weniger narkotisch scharf), *Ranunculus acris*, *bulbosus* und *sceleratus*, *Cucumis Elaterium*, *Cannabis sativa*, *Mercurialis annua* und *perennis* (sämmtlich mit mehr oder weniger Schärfe und giftiger Wirkung ausgestattet) und noch weit mehrere Pflanzenarten, könnten Aerzte Versuche unternehmen und neue noch nicht gekannte Arzneimittel würden sich darunter finden. *(Arch. der Pharm. XXVII. p.* 98 — 102.)

Ueber die Bereitung verschiedener officineller Pflaster, von Müller (in Rosswein).

Die Wahrnehmung, dass die Wirkung des Cantharidenpflasters selbst dann noch nicht immer schnell und sicher ist, wenn dessen Darstellung der gesetzlichen Vorschrift der Sächs. und Preuss. Pharmakopöe vollkommen entspricht, hat den Verfasser auf die Vermuthung gebracht, dass ausser den schon bekannten Ursachen noch eine andere vorhanden sein müsse, welche insbesondere den bezeichneten Uebelstand herbeiführe. Nach angestellten Versuchen ist er zu der Gewissheit gelangt, dass die wesentlichste Ursache in der mechanischen Vereinigung des Cantharidenpulvers mit der Pflastermasse begründet ist, insofern dadurch das in den Canthariden befindliche blasenziehende Princip mit dem parenchymatösen Gewebe noch zu sehr verbunden bleibt.

Dieses Resultat brachte auf die Idee, das Cantharidenpulver mit den vorher geschmolzenen Ingredienzen zu infundiren, worauf die Pflastermasse schnell unter einander gemischt, einer vier- bis sechsstündigen Digestion im Sandbade ausgesetzt wird, während dem die Masse noch einige Male mit Hülfe eines Spatels gut untereinander bewegt werden muss. Zu diesem Zwecke bedient man sich einer festen steinernen Büchse mit weiter Mündung, die man sodann, wenn die Masse darin ist, mit Blase gut verbindet.

Nach der so eben angegebenen Vorschrift bereitet der Verf. ferner auch das Bilsenkraut-, Meliloten- und Schierlingskraut-Pflaster mit gleich gutem Erfolg.

Die Darstellung des zusammengesetzten Bleiglättepflasters nach der Sächs. oder auch Preuss. Pharmacopöe verlangt die möglichste Aufmerksamkeit, und bei alledem ist dennoch eine theilweise Verflüchtigung der ätherischen Bestandtheile der Gummata, während sie mit oder auch ohne Terpentin geschmolzen und aufgelöst werden, unvermeidlich, und das veranlasst dann sehr leicht, dass die geschmolzene Masse eine körnige Beschaffenheit anzunehmen pflegt.

Geeigneter als diese Bereitungsweise ist die Auflösung der Gummata in Weingeist mittels Digestion im Sandbade, wobei jedoch ein unbedingtes Erforderniss ist, die Gummata fein gepulvert und in bester Qualität in Anwendung zu bringen, wodurch die Auflösung derselben bald bewirkt wird. Die Menge des Weingeistes richtet sich nach der Quantität der Gummata, übrigens bedarf man dessen nicht so viel, da die Auflösung derselben nur in der Form eines flüssigen Breies zu sein braucht. Ist die Lösung gleichförmig bewirkt, so wird sie der betreffenden Pflastermasse beigemischt, und durch Agitiren mit derselben aufs Innigste vereinigt.

Dasselbe Verfahren wurde auch bei der Bereitung des Ammoniak-, Asand-, safranhaltigen Mutterharz-, Safran- und Schwefelpflaster mit gleich günstigem Erfolg angewendet. *(Arch. der Pharm. XXVII. p.* 110—112.)

W. Vassmer über das Gelbwerden des Bleicerats.

Von allen bisher laut gewordenen Meinungen über die Ursache des angedeuteten Uebelstands kommen die von Zeller und Bolle, nach denen der Grund in überschüssigem Bleioxyd liegt, der Wahrheit am nächsten. Der Verf. glaubt durch folgende Versuche beweisen zu können, dass der Grund in der That im sechstel essigs. (oder überbasisch essigs.) Bleioxyd liege, welches sich stets bildet, wenn Bleizucker mit überschüssigem Bleioxyd längere Zeit in Berührung bleibt.

Das überbasisch-essigsaure Bleioxyd ist nicht so ganz unauflöslich, namentlich löst es sich beim Entstehen und bei längerer Berührung mit dem Bleiessig in geringer Menge auf; und es hat die Eigenschaft, die Fette und Oele zu disponiren, damit, wie es scheint, unter Einwirkung der Luft gelbe Verbindungen einzugehen.

16 Gran des bei der Bereitung des Bleiessigs entstandenen weissen Bodensatzes wurden mit etwas Wasser und einer Unze ganz frischem Schmalz gemischt, das Gemisch war ganz weiss, aber nach einigen Tagen fing es von aussen an gelb zu werden und wurde so immer tiefer nach innen gelb, bis die ganze Salbe eine gleichmässige citronengelbe Farbe angenommen hatte. Dieser Versuch würde mehrmals sowohl mit Schmalz als mit Gemischen aus Schmalz und Wachs, wie auch mit Baumöl wiederholt, und stets entstand die gelbe Farbe.

Um noch mehr zur Gewissheit zu gelangen, bereitete man reines sechstel oder überbasisch-essigsaures Bleioxyd durch Niederschlagen aus basisch-essigsaurem Blei mittels Aetzammoniak. 8 Gran dieses reinen überbasisch-essigsauren Bleioxyds wurden mit etwas Wasser und einer Unze ganz frischem Schmalz gemischt. Die Salbe war anfangs vollkommen weiss, aber schon nach einigen Tagen stellte sich auf der Oberfläche die gelbe Farbe ein, welche immer tiefer eindrang, bis zuletzt das ganze Gemisch gleichmässig gelb geworden war.

Dieses wurde ebenfalls mit frischem und altem Schmalz, mit Gemischen aus Schmalz und Wachs und mit Baumöl mehrmals wiederholt, und immer das Gelbwerden wahrgenommen; etwas schneller bei altem Schmalz.

Dass das überbasisch-essigsaure Bleioxyd auch mit den Oelen eine gelbe Verbindung darstellt, bemerkte der Verf., als das in den alten Pharmakopöen

enthaltene *Unguentum nutritum* verschrieben wurde. Diese Salbe wird bekanntlich aus Baumöl und aus dem, nach den alten Vorschriften, sogenannten Bleiextract, von 1500 spec. Gewichts bereitet, und man erhält mit dem Bleiextract der älteren Pharmakopöen immer eine lange weissbleibende Salbe. Bereitet man aber das *Ungt. nutrit.* mit dem specifisch leichteren Bleiessig der Preuss. Pharmakopöe; so erhält man nur ein weisses Liniment, das, wenn überbasisch-essigsaures Bleioxyd mit im Spiel ist, der Luft ausgesetzt in einiger Zeit auf der Oberfläche citronengelb wird.

Terpentinöl giebt mit dem sechstel oder überbasisch-essigsauren Bleioxyd dieselbe röthliche Verbindung, die bekanntlich bei einem Gemisch von Bleiessig und Terpentinöl entsteht und je mehr überbasisch-essigsaures Bleioxyd der Bleiessig enthält, um so intensiver ist die röthliche Farbe.

Alle die gelben Verbindungen kann man indess sogleich wieder zerstören, wenn man das Gemisch mit etwas destillirtem Essig einige Zeit erwärmt. Eben so kann man ein gelb gewordenes Cerat sogleich wieder weiss und brauchbar machen, wenn man es mit etwas destillirtem Essig einige Zeit bei gelinder Wärme flüssig erhält und dann bis zum Erkalten agitirt.

Dass Richter es nicht hat gelingen wollen, ein gelbes Cerat mit Essig wieder weiss zu machen, mag daran gelegen haben, dass das Cerat wahrscheinlich mit dem Essig nicht erwärmt, sondern vielleicht nur kalt damit gemischt oder nicht Essig genug hinzugesetzt worden war.

Sonderbar ist es indess, dass die gelbe Farbe des Bleicerats nach längerer Zeit auch von selbst wieder verschwindet, und stets wurde, namentlich bei dem in Papier gehüllten Cerat, bemerkt, dass es immer auf der Oberfläche anfängt gelb zu werden, und nachdem es durch und durch gelb geworden war, auch auf der Oberfläche wieder zuerst anfängt weiss zu werden, so dass nach mehrern Monaten es wieder vollkommen weiss geworden war, was vielleicht in einer Zersetzung der gelben Verbindung mit dem überbasisch-essigsauren Bleioxyd und in Erzeugung von kohlensaurem Bleioxyd seinen Grund haben mag.

Aus diesen Versuchen lässt sich wohl mit Gewissheit annehmen, dass das überbasisch-essigsaure Bleioxyd hier disponirend wirkt, dass aber auch die Einwirkung der Luft auf Fett und Oel die Erzeugung der gelben Verbindung begünstigt, und dass ferner ein kleiner Zusatz von Essigsäure das einzig richtige und gewiss unschädliche Mittel ist, die gelbe Verbindung im Cerat entweder zu verhüten oder zu zerstören.

Um nun aber einen Bleiessig zu erhalten, der die gelbe Verbindung nicht erzeugt, sondern ein stets weissbleibendes Cerat gewährt, schlägt der Verf. vor, bei der Bereitung des Bleiessigs auf 6 Unzen Bleizucker nicht 3 Unzen, sondern nur 2 Unzen Glätte zu nehmen, das Gemisch nicht meh-

rere Tage oder Wochen lang mit dem Bodensatz stehen zu lassen, sondern so bald es gut ist klar abzufiltriren. *(Arch. der Pharm. XXVII. p. 113 — 116.)*

Ueber Antimonoxyd, von A. Rose.

Bereits durch Preuss und kürzlich noch durch Brandes und Müller (Centralbl. 1840. S. 193) ist nachgewiesen worden, dass die Methode der *Pharm. bor.* zu Darstellung des Antimonoxyds nichts tauge; nämlich das Metall nur unvollständig oxydire. Durch Behandlung metall. Antimons mit Salpetersäure erhält man bald Gemenge von Antimonoxyd mit Metall, bald mit höhern Oxydationsstufen. So leicht es nun ist, zu untersuchen, ob im Antimonoxyd metallisches Antimon enthalten ist, da man es nur in verdünnter Salzsäure aufzulösen braucht, wobei das Antimonmetall ungelöst zurückbleibt, so unzuverlässig sind die Methoden, die höheren Oxydationsstufen in demselben aufzufinden. Man schreibt gewöhnlich vor, das Antimonoxyd in Essigsäure oder verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, in der die höheren Oxydationsstufen des Antimons ungelöst zurückbleiben, oder beim Auflösen in der Wärme beim Erkalten pulverförmig sich ausscheiden sollen. Diese Methode ist aber sehr unzuverlässig, und lassen kleine Quantitäten sich dadurch gar nicht erkennen.

Es schien daher nicht uninteressant, folgende Methode mitzutheilen, nach welcher der Verf. auf verschiedene Weise dargestelltes Antimonoxyd auf höhere Oxydationsstufen untersucht hat. Sie gründet sich auf die bekannte Thatsache, dass Antimonoxyd mit Schwefelantimon ohne Entwicklung von schwefliger Säure zu *Vitrum Antimonii* zusammenschmelzen, während die höheren Oxydationsstufen des Antimons, wenn sie mit Schwefelantimon $(\overline{\mathrm{Sb}} + 3\ \mathrm{S})$ zusammengeschmolzen werden, zu Antimonoxyd reducirt werden, und so unter Entwicklung von schwefliger Säure mit dem unzersetzten Schwefelantimon ebenfalls zu *Vitrum Antimonii* zusammenschmelzen. Man mischte 15 Theile des fraglichen Oxyds mit 35 Theilen Schwefelantimon, das Verhältniss, in dem beide im Rothspiessglanzerz $(\ddot{\overline{\mathrm{Sb}}} + 2\ \overset{\prime\prime}{\overline{\mathrm{Sb}}})$ enthalten sind, sorgfältig mit einander, und that das Gemenge in eine Glasröhre, die auf der einen Seite durch ein Chlorcalciumrohr mit einer Entwicklungsflasche, auf der andern mit einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre verbunden war, die in ein kleines Glas mit verdünnter Aetzammoniakflüssigkeit mündete. Während des Schmelzens und etwas vor demselben wurde Kohlensäure, die aus Marmor durch Salpetersäure entwickelt wurde, über das Gemenge geleitet, um den Zutritt der atmosphärischen Luft zu verhindern.

Es bildeten sich, so wie das Gemenge erhitzt wurde, über der Ammo-

niakflüssigkeit starke weisse Nebel, die aber nicht von entweichender schwefliger Säure herrührten, sondern von sich verflüchtigendem Schwefelantimon. So wie das Schwefelantimon mit dem Antimonoxyd zusammengeschmolzen war, wurde das Erhitzen unterbrochen, und die Ammoniakflüssigkeit auf folgende Weise untersucht.

Zu einem Theil der Flüssigkeit setzte man Chlorwasserstoffsäure, und darauf klares Schwefelwasserstoffwasser, wo durch die milchige Trübung von sich ausscheidendem Schwefel die schweflige Säure angezeigt wurde. Zu einem anderen Theil fügte man verdünnte, von jeder Oxydationsstufe des Stickstoffs freie Schwefelsäure und dann eine verdünnte Auflösung von übermangansaurem Kali hinzu, die bei Gegenwart von schwefliger Säure sogleich entfärbt wurde. Zu anderen Theilen der Ammoniakflüssigkeit fügte man theils eine Auflösung von Zinnchlorür in Chlorwasserstoffsäure, theils Chlorwasserstoffsäure und dann Krystalle von Zinnchlorür hinzu, wodurch bei Gegenwart von schwefliger Säure eine braune Färbung entsteht; doch gab letzteres Reagens nie so scharfe Resultate. Das übermangansaure Kali giebt vielleicht die kleinste Spur an, doch ist es natürlich nur dann als Reagens auf schweflige Säure zu gebrauchen, wenn man mit Bestimmtheit weiss, dass keine andere reducirende Substanzen zugegen sind.

Man überzeugte sich nun vorher, dass reines Antimonoxyd, auf die oben beschriebene Weise mit Schwefelantimon zusammengeschmolzen, nicht die geringste Spur von schwefliger Säure gab, während die höheren Oxydationsstufen des Antimons bei derselben Behandlung beträchtliche Mengen derselben entwickelten. Um sich von der Empfindlichkeit der Probe zu überzeugen, fügte man einer Mengung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, nach obigem Verhältniss, so viel antimonige Säure hinzu, dass $1\frac{1}{2}$ p. c. derselben im Antimonoxyd enthalten war, wobei nach dem Schmelzen Schwefelwasserstoffwasser und übermangansaures Kali unzweideutig die entstandene schweflige Säure anzeigten.

Zwei Drachmen fein gepulvertes metallisches Antimon wurden, wie es die preussische Pharmacopoe vorschreibt, mit einer halben Unze reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, die mit 2 Unzen destillirten Wassers verdünnt war, im Kolben mehrere Stunden gelinde gekocht, dann filtrirt, mit kohlensaurem Natron behandelt und gut ausgesüsst, wodurch man ein grauweisses Pulver, das getrocknet fast weiss erschien, erhielt. Beim Anrühren mit Wasser wurde es wieder grau, und es hinterliess beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure eine bedeutende Menge metallisches Antimon. Man nahm darauf die doppelte Menge Salpetersäure, nämlich auf 2 Drachmen metallischen Antimons eine Unze Salpetersäure, und dieselbe Menge Wasser, und verfuhr auf gleiche Weise, wo man dann beim Trocknen ein weisses

Pulver erhielt, das sich freilich nicht vollständig in Chlorwasserstoffsäure auflöste, jedoch war die Menge des ungelöst bleibenden metallischen Antimons weit geringer. Beide so erhaltene Antimonoxyde schmolzen ohne Entwicklung von schwefliger Säure mit Schwefelantimon zusammen. Es konnte aber hier die Probe nicht entscheidend seyn, da metallisches Antimon zugegen war, und metallisches Antimon, Schwefelantimon und wenig antimonige Säure ohne Entwicklung von schwefliger Säure zusammenschmelzen, indem das metallische Antimon auf Kosten der antimonigen Säure in Oxyd verwandelt wird. Man suchte nun das metallische Antimon von den Oxyden durch Schlämmen zu trennen, was sich, freilich mit grossem Verlust von letzterem, ziemlich vollständig bewerkstelligen lässt, und fand jetzt nur in dem Oxyde, zu dessen Bereitung die grössere Menge von Salpetersäure angewandt worden war, durch Zusammenschmelzen mit Schwefelantimon, eine ganz kleine Spur von einer höheren Oxydationsstufe des Antimons.

Man behandelte nun 2 Drachmen fein gepulvertes metallisches Antimon theils mit einer halben Unze, theils mit einer Unze Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht ohne Zusatz von Wasser, und befreite das erhaltene Oxyd durch kohlensaures Natron und Aussüssen mit heissem Wasser von den salpetersauren Salzen. Beide Oxyde enthielten metallisches Antimon, nur in ungleicher Menge, als aber dieses durch sorgfältiges Schlämmen von ihnen getrennt war, konnte freilich in dem, zu dessen Bereitung die geringere Menge von Salpetersäure angewandt war, keine höhere Oxydationsstufe des Antimons nachgewiesen werden, in dem andern konnte man sie aber bei weitem deutlicher bemerken, als in dem früheren Fall.

Man kochte nun 2 Drachmen fein gepulvertes metallisches Antimon mit 2 Unzen Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, die vorher mit Wasser verdünnt worden war, wodurch man, nachdem alle Salpetersäure durch Behandeln mit kohlensaurem Natron und Aussüssen mit heissem Wasser entfernt worden war, ein weisses Pulver erhielt, das sich in Chlorwasserstoffsäure vollständig löste, also kein metallisches Antimon enthielt. Beim Schmelzen desselben mit Schwefelantimon erhielt man eine Ammoniakflüssigkeit, in der eine bedeutende Menge von schwefliger Säure nachgewiesen werden konnte.

Das durch Glühen des metallischen Antimons in einem Tiegel nach Liebig's Methode dargestellte Antimonoxyd entwickelte, auf dieselbe Weise mit Schwefelantimon geschmolzen, viel schweflige Säure, es enthält also antimonige Säure.

Das beim Ausschmelzen des Schwefelantimons aus den Erzen sich in schönen Krystallen bildende Antimonoxyd erwiess sich, wenn die Krystalle ausgesucht und vom anhängenden Pulver sorgfältig gereinigt wurden, beim Schmelzen mit Schwefelantimon frei von jeder höheren Oxydationsstufe, wur-

den sie aber nicht vom Pulver befreit, so entwickelte sich eine beträchtliche Menge von schwefliger Säure.

Das in der Natur vorkommende Weissspiessglanzerz erwies sich beim Schmelzen mit Schwefelantimon als vollkommen reines Antimonoxyd, es schmolz aber auch wie reines Antimonoxyd sehr leicht, und verflüchtigte sich vollkommen beim Ausschluss der Luft.

Der Antimonocker wurde auf diese Weise nicht untersucht, da er stets Eisenoxyd enthält, und deshalb beim Schmelzen mit Schwefelantimon schweflige Säure entwickeln muss. Denn schmilzt man Schwefelantimon mit Eisenoxyd in einer Atmosphäre von Kohlensäure zusammen, so bildet sich das dem Oxydul analog zusammengesetzte Schwefeleisen und Antimonoxyd, das mit dem unzersetzten Schwefelantimon zusammenschmilzt; behandelt man die geschmolzene Masse in der Kälte mit Chlorwasserstoffsäure, so wird unter Schwefelwasserstoffentwicklung das Schwefeleisen aufgelöst, und in der Auflösung verhält sich das Eisen gegen Kaliumeisencyanür und -cyanid wie eine Eisenoxydulauflösung. Kocht man dagegen die geschmolzene Masse lange mit Weinstein, so erhält man in der abfiltrirten Flüssigkeit Krystalle von Brechweinstein.

Das aus Algarothpulver durch Behandlung mit kohlensaurem Natron und Auswaschen mit heissem Wasser dargestellte Antimonoxyd entwickelt beim Zusammenschmelzen mit Schwefelantimon auch nicht die geringste Spur von schwefliger Säure.

Die beste Bereitungsart, sich ein reines Antimonoxyd zu verschaffen, ist also die, dass man 1 Theil fein gepulvertes reines Schwefelantimon in $3\frac{1}{2}$ Th. rauchender Chlorwasserstoffsäure in einer Retorte auflöst und die klare Auflösung der Destillation unterwirft. Das zuerst übergehende Destillat stellt man bei Seite, da es fast reine Chlorwasserstoffsäure ist, und man fängt das Destillat besonders auf, sobald die übergehende Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser milchicht wird. Wenn bei mässiger Hitze nichts mehr übergeht, unterbricht man die Destillation, verdünnt das Destillat mit Wasser und zersetzt das ausgeschiedene Algarothpulver durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron. Durch Auswaschen befreit man das Antimonoxyd von den Natronsalzen.

Nur das reine Antimonoxyd und das metallisches Antimon enthaltende Oxyd schmelzen leicht, durch einen kleinen Zusatz von antimoniger Säure wird es schon schwerer schmelzbar, und bei einem grösseren Zusatz derselben (ungefähr 30 p. c.) kann es auf der Lampe mit doppeltem Luftzuge nicht mehr zum Schmelzen gebracht werden. Die Oxyde, die durch Schmelzen des Metalls oder durch Behandlung desselben mit einem grösseren Zusatz von Salpetersäure bereitet worden sind, schmelzen theils schwer, theils gar

nicht mehr; doch selbst im letzteren Fall sieht man deutlich, dass sich ein Theil des Antimonoxyds verflüchtigt.

Bourson* behauptet, dass namentlich das durch Zink aus Chlorantimon gefällte Antimon durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure vollständig in Antimonsäure verwandelt werde; dies wurde aber nicht bestätigt gefunden, und mit durch Zink gefälltem Antimon dieselben Resultate wie mit gepulvertem erhalten. Selbst bei grossem Ueberschuss von Salpetersäure, die natürlich nicht zu concentrirt angewendet werden muss, erhielt man noch stets ein Oxyd, das beim Kochen mit Weinstein Brechweinstein gab. Bourson's Angabe erschien schon deshalb verdächtig, weil, in früheren Zeiten freilich häufiger als jetzt, aus dem so erhaltenen Oxyde Brechweinstein dargestellt worden ist, und die höheren Oxydationsstufen des Antimons keine krystallisirbare Verbindungen mit dem Weinstein geben.

Kocht man Antimonsäurehydrat oder wasserfreie Antimonsäure anhaltend mit Weinstein, so löst derselbe von ersterem mehr auf als von letzterer; in beiden Fällen erhält man aber eine trübe, durchs Filtrum gehende Flüss., die Aehnlichkeit mit einer verdünnten Stärkeauflösung hat, und zu einer trüben gummiartigen Masse eintrocknet. Geglühte antimonige Säure löst sich, wie die geglühte Antimonsäure, nur sehr schwierig und wenig beim Kochen mit Weinstein auf, dagegen löst sich das Hydrat derselben weit leichter auf, und trocknet in beiden Fällen die klar durchs Filtrum gehende Flüssigkeit zu einer gummiartigen, durchaus nicht krystallinischen Masse ein, wie dies H. Rose früher bemerkt hat.

Der Verf. hat reines Antimonoxyd theils mit dem Hydrat der antimonigen Säure, theils mit dem der Antimonsäure gemengt und mit Weinstein anhaltend gekocht, wodurch er durch das Filtriren im ersten Fall eine klare, im zweiten Fall eine milchige Flüssigkeit erhielt, aus der sich der gebildete Brechweinstein in schönen Krystallen ausschied, während die Mutterlauge zu einer schwach gummiartigen Masse eintrocknete. Da nun alle die Antimonoxyde, die durch Schmelzen mit Schwefelantimon durch Entwicklung von schwefliger Säure den Gehalt von einer höheren Oxydationsstufe anzeigten, mit Weinstein gekocht klare Flüssigkeit gaben, deren Mutterlauge, nachdem sich aller Brechweinstein ausgeschieden hatte, zu einer mehr oder minder unkrystallinischen Masse eintrocknete, so ist dies wohl ein Beweis, dass das mit Salpeters. bereitete Antimonoxyd mit antimoniger Säure, und nicht mit Antimons., wie sich dies wohl auch vermuthen liess, verunreinigt ist. Durch Erhitzen des Oxydes in einer engen Röhre lässt sich dies nicht gut sehen, da in keinem Fall Sauerstoff entweichen kann, indem das Antimonoxyd dabei

* *Ann. de Ch. et de Phys.* LXX. p. 110.

auf Kosten der Antimons. in antimonige Säure verwandelt wird, und würde nur dann Sauerstoff entweichen, wenn die Menge der Antimonsäure grösser als die des Antimonoxyds wäre.

Auch spricht die Farbe des bei den Reactionen erhaltenen *Vitrum antimonii* dafür, dass antimonige Säure darin enthalten ist, da das *Vitrum antimonii*, das durch Zusammenschmelzen des Antimonoxyds, bei dessen Bereitung die grösste Menge von Salpetersäure angewandt war, mit Schwefelantimon entstand, beim Pulvern hätte röther sein müssen, wäre Antimonsäure im Oxyde enthalten gewesen.

Zur Bereitung des Brechweinsteins, des wichtigsten aller Antimonpräparate, ist es gleich, ob das Antimonoxyd antimonige Säure enthält, da diese mit dem Weinstein ein nicht krystallisirendes Salz bildet; auch wird derselbe jetzt wohl nie mehr aus dem Antimonoxyd, sondern wohl allgemein nach der von Wittstock verbesserten Vorschrift der engl. Pharmakopöe aus schwefels. Antimonoxyd bereitet.

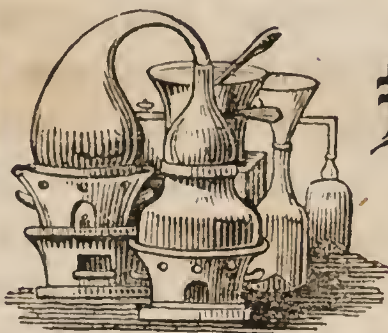
In den Doppelsalzen, die die Oxydationsstufen des Antimons mit andern Basen und organ. Säuren bilden, braucht man nur dieselben durch Chlorwasserstoffsäure zu fällen, das gefällte Oxyd mit kohlens. Natron und dann mit Wasser gut auszusüssen, und nach dem Trocknen auf die beschriebene Weise mit Schwefelantimon zusammenzuschmelzen, um durch die Entwicklg. von schwefliger Säure zu sehen, ob Antimonoxyd oder eine höhere Oxydationsstufe des Antimons in denselben enthalten war. (*Pogg. Ann. LIII. p.* 161 — 171.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu beziehen.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches

Central  Blatt.

25. Septbr. 1841. №. 41.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber einige Harze, von H. Rose.

1) Elemiharz. Der Verf. hat bekanntlich gezeigt, dass das krystallinische Elemiharz $= C_{40}\ H_{66}\ O$ sei, unter gewissen Umständen aber, wenn es glasartige Theile enthält, kohlenstoffärmer sei. Letzteres hat Hess durch einen Fehler in der Analyse erklärt. Die Sache hat aber ihre Richtigkeit. Wenn Elemiharz in kochendem Alkohol aufgelöst wird und sich aus der Auflösung durchs Erkalten ausscheidet, so hat es, wenn es von der Flüssigkeit getrennt und getrocknet wird, immer die von Rose angegebene Zusammensetzung, aber auch immer, unter dem Mikroskope untersucht, eine krystallinische Beschaffenheit, ohne Einmengung von nicht krystallinischen Massen.

Löst man indessen krystallinisches Elemiharz in so vielem Alkohol auf, dass beim Erkalten sich nichts aus der Flüssigkeit ausscheiden kann, und dampft die Auflösung entweder unter der Luftpumpe über Schwefelsäure oder bei höchst gelinder Wärme sehr langsam ab, so bilden sich neben den ausgeschiedenen krystallinischen Nadeln nicht krystallinische glasartige Massen, besonders am Rande der Flüssigkeit. Dieselben sehen entweder ganz vollkommen weiss aus, und sind dann mit unbewaffnetem Auge vom krystallinischen Harze nicht zu unterscheiden, oder sie sind schwach gelblich gefärbt, auch selbst, wenn das Abdampfen, ohne erhöhte Temperatur, im luftleeren Raume über Schwefelsäure stattgefunden hat. Enthält das krystallisirte Harz von dieser nicht krystallinischen Substanz, so zeigt die Analyse in demselben

immer weniger Kohle und mehr Sauerstoff, bei einem nicht sehr veränderten Gehalt von Wasserstoff.

Trennt man die glasartigen Massen von dem grösseren Theile der zugleich erhaltenen krystallinischen Nadeln, löst sie von Neuem in vielem Alkohol auf, und dampft die Auflösung, eben so langsam wie früher, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure oder bei einer sehr gelinden Wärme ab, so erhält man ähnliche Resultate, nämlich glasartiges und krystallinisches Harz; nur enthält dasselbe noch weniger Kohle und mehr Sauerstoff.

Das Harz wurde jedesmal vor der Untersuchung so lange im Wasserbade erhitzt, bis es nicht mehr an Gewicht abnahm. Es verlor dabei immer ein oder einige Centigrammen auf zwei bis drei Decigrammen. In den folgenden Analysen war das Harz nur einmal in Alkohol aufgelöst und auf die erwähnte Weise behandelt worden. Zu den verschiedenen Analysen wurden Harze von verschiedenen Bereitungen angewandt.

Man erhielt folgende Zusammensetzungen im Hundert:

C	81,70	82,40	81,85	83,19	83,08	81,11
H	11,11	11,19	10,88	11,50	11,21	11,16
O	7,19	6,41	7,27	4,59	5,71	7,73

Zu den folgenden Analysen war das Harz zwei Mal in Alkohol aufgelöst, und bei höchst gelinder Wärme oder unter der Luftpumpe abgedampft worden. Von diesem Gemenge des krystallisirten und glasartigen Harzes erhielt man:

C	80,77	77,10	80,92	78,95
H	11,47	10,46	11,31	11,11
O	7,76	12,44	7,77	9,94

Vergleicht man diese Zusammensetzungen mit der des krystallisirten Harzes, so findet man, dass jene alle weniger Kohle und mehr Sauerstoff enthalten, als diese, denn letztere enthält im Hundert nach den Formeln $C_{40}\ H_{66}\ O$ und $C_{40}\ H_{68}\ O$

C	85,66	85,36
H	11,53	11,85
O	2,81	2,79

Es scheint, als wenn die aus der alkoholischen Auflösung des krystallisirten Harzes erhaltenen glasartigen unkrystallinischen Massen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sich dem unkrystallisirten Harze nähern, das den grössten Theil des im Handel vorkommenden Elemis ausmacht. — Käufliches Elemi wurde mit sehr wasserhaltigem Alkohol digerirt; durchs Erkalten setzte sich mit der Zeit ein schwachbräunliches Weichharz ab, das durch langes Erwärmen im Wasserbade erhärtete und spröde wurde. Man erhielt daraus:

C	76,80
H	11,89
O	11,31

Es ist möglich, dass der etwas zu grosse Gehalt von Wasserstoff von ein wenig im Harze enthaltenem ätherischen Oele herrühren kann. Wenn dies der Fall ist, so würde der Kohlengehalt noch geringer und der Sauerstoffgehalt im Harze noch grösser sein. Johnston giebt in dem Harze, welches er durch kalten Alkohol aus dem im Handel vorkommenden Elemi erhalten hat, mehr Kohle und weniger Wasserstoff an, als R. in dem durch wasserhaltigen Alkohol erhaltenen.

2) Harz aus Euphorbium. Dieses Harz scheidet sich durch Erkalten einer heissen alkoholischen Auflösung auf ähnliche Weise, wie unter gleichen Umständen das krystallinische Elemiharz, aus. Bei der mikroskopischen Untersuchung kann man indessen keine krystallinische Structur in ihm wahrnehmen; das Harz erscheint als häutige Massen, dem Amylum nicht unähnlich.

Der Verf. hat dieses Harz schon vor längerer Zeit untersucht. Spätere Analysen, mit demselben Harze, vermittels chromsauren Bleioxyds, gaben dieselben Resultate wie früher:

C	81,32	81,33
H	11,06	11,19
O	7,62	7,48

Die erhaltene Zusammensetzung ähnelt sehr der, welche Hess für das Betulin gefunden hat.

Es ist möglich, dass das schwerlösliche Harz aus dem Euphorbium dieselbe Substanz wie das Betulin sei, zumal da letzteres, nach Hess, unter dem Mikroskope ebenfalls keine krystallinische Structur zeigt, und, nach ihm, wie ein Gummi erscheint.

Indessen hat das schwerlösliche Harz des Euphorbiums bei den verschiedenen Bereitungen nicht immer dieselbe Zusammensetzung. Es ist möglich, dass bei der Bereitung es mit mehr oder weniger von dem im Alkohol leichtlöslichen Harze gemengt ist, das, nach Johnston, weniger Kohlenstoff enthält.

So erhielt der Verf. von einem andern Harze:

C	79,67	79,11
H	10,96	10,54
O	9,37	10,35

Das schwerlösliche Harz aus dem Euphorbium scheidet sich nur dann beim Erkalten einer heissen alkoholischen Auflösung aus, wenn dieselbe nicht lange im Kochen erhalten worden ist. Je länger man die Auflösung kochen

lässt, um so langsamer erfolgt beim Erkalten die Ausscheidung des Harzes, und setzt man das Kochen unter Erneuerung des abgedampften Alkohols fort, so erfolgt endlich auch nach sehr langer Zeit gar keine Ausscheidung.

Eine solche Auflösung, welche beim Erkalten kein Harz absetzte, wurde unter der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedampft. Man erhielt eine terpentinartige, durchsichtige Substanz, in welcher sich indessen nach längerer Zeit weisse, opalartige, undurchsichtige, kreisförmige Massen ausschieden. Aber auch diese zeigten bei der mikroskopischen Untersuchung keine krystallinische Structur. Wurde die durch Abdampfen unter der Luftpumpe erhaltene Substanz längere Zeit im Wasserbade erhitzt, so schmolz sie zu einer brüchigen, harzartigen Masse, und verlor bedeutend am Gewicht. Im Ganzen 13,76 p. c. Die Analyse ergab:

C	79,75	78,40
H	10,75.	10,63
O	9,50	10,97

Es scheint, dass durch die erwähnte Behandlung mit Alkohol das schwerlösliche Euphorbiumharz nach und nach in die leichtlösliche Modification übergeht, die in dem im Handel vorkommenden Euphorbium, in grösserer Menge, als ersteres Harz enthalten ist, auf ähnliche Weise wie beim Elemiharze. Denn in diesem giebt Johnston weniger Kohle und Wasserstoff, und mehr Sauerstoff an, nämlich in drei Analysen:

C	75,12	75,21	75,59
H	9,79	9,87	9,56
O	15,09	14,92	14,85

3) Krystallisirtes Harz aus dem Copaivabalsam. Dieses Harz krystallisirt von allen Harzen am leichtesten und in den deutlichsten Krystallen. Neuere Analysen bestätigten die früher vom Verf. nach Hess erhaltenen Resultate. Sie waren mit kleinen weissen Krystallen angestellt.

C	80,44	80,38	80,43	80,34	45	80,43
H	10,21	10,41	10,40	10,21	70	10,21
O	9,35	9,21	9,17	9,45	4	9,36

Von allen harzartigen Substanzen ist keine, welche bei verschiedenen Bereitungen in den verschiedenen Analysen eine so gleiche Zusammensetzung zeigt, wie diese. Offenbar scheidet sich dieses Harz durch seine leichte Krystallisirbarkeit reiner aus seinen Auflösungen und freier von anderen Modificationen aus, als andere.

4) Sylvin- und Pininsäure. Die krystallisirte aus dem gemeinen Terpentin oder dem Colophonium darzustellen, ist mit Schwierigkeiten verbunden. Die Krystalle sind schwer vollkommen rein zu erhalten. Sie sind bekanntlich vom Verf. und Trommsdorff analysirt.

Um vergleichende Untersuchungen mit diesem krystallisirten Harze und dem unkrystallisirten Harze aus dem Colophonium anzustellen, wandte sich der Verf. an Trommsdorff, der ihm eine nicht unbedeutende Menge von reiner weisser krystallisirter Sylvinsäure überliess.

Trommsdorff theilte ihm über die Darstellung der krystallisirten Sylvinsäure folgende Bemerkungen mit: „Ich habe dieselbe nicht aus jeder Sorte von Colophonium erhalten können. Ich behandelte gepulvertes Colophonium mit kaltem Weingeist von 60 p. c. auf die Weise, dass ich beide in einem Mörser so lange zusammenrieb, bis sich das anfangs zu einer Masse vereinigte Colophonium vollständig in der Flüssigkeit vertheilt hatte. Entstand dabei eine vollständige Auflösung, so gelang es nicht, die Sylvinsäure auf eine einfache Weise zu scheiden; erhielt man aber eine gelbliche trübe Flüss., aus welcher sich nach einiger Zeit ein gelbliches Pulver absetzte, so hält es nicht schwer, aus diesem die Sylvinsäure rein darzustellen, indem man es von der Flüssigkeit trennt, und durch Abspülen und Auflösen in Weingeist reinigt. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt es durch freiwilliges Verdunsten, leichter noch, wenn man der Auflösung heiss so viel Wasser zufügt, dass sich dieselbe eben zu trüben anfängt, und dann erkalten lässt. Hat man die Sylvinsäure erst krystallisirt erhalten, dann geschieht die vollständige Reinigung leicht, wenn man sie in wenig Alkohol löst und der heissen Auflösung tropfenweise heisses Wasser hinzufügt, so lange bis eine starke Trübung erfolgt. Sogleich sammeln sich am Boden des Gefässes braune Tropfen von unreiner Sylvinsäure, während die überstehende Flüss. bedeutend heller erscheint, und, von dem Bodensatz abgegossen, nach dem Erkalten die Säure in schönen Krystallen sich ausscheidet. Durch öfteres Wiederholen dieses Verfahrens gelangt man endlich dahin, freilich mit Verlust, die Säure blendend weiss zu erhalten.“

Später hat Trommsdorff die krystallisirte Säure auf folgende Weise dargestellt. Gleiche Mengen von weissem Pech und Weingeist von 60 p. c. wurden so lange kalt mit einander in Berührung gelassen, bis ersteres vollkommen vom letzteren durchdrungen war. Während sich dabei ein grosser Theil auflöst, lagert sich eine harzige Masse von Terpentinconsistenz ab, welche nach einigen Tagen krystallinische Beschaffenheit annimmt. Sobald sich die krystallinischen Körner nicht weiter vermehren, bringt man das Ganze auf ein leinenes Tuch, durch welches allmählig eine dicke Harzmasse abtropft, während die Krystalle auf dem Tuche zurückbleiben. Ein Abpressen derselben ist nicht gut möglich; um sie zu reinigen, reibt man sie mit möglichst wenig Weingeist von 80 p. c., bringt das Ganze auf ein Filtrum und wäscht die schon fast weisse Sylvinsäure mit wenig Weingeist aus. Sie ist jedoch noch zu unrein, um aus reinem Weingeist gut zu krystallisiren.

Man löst sie deshalb, nach UNVERDORBEN's Angabe, in möglichst wenig mit Schwefelsäure versetztem absoluten Alkohol heiss auf, und lässt die Auflösung ruhig erkalten. Die Sylvinsäure krystallisirt dabei so reichlich, dass die Lösung zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die man gut abpresst. Die weitere Reinigung dieser nun wieder gefärbt erscheinenden, obschon reineren Säure ist zwar sehr einfach, aber langwierig, sie besteht darin, dass man die Säure in starkem Weingeist heiss auflöst, der heissen Auflösung so viel heisses destillirtes Wasser zusetzt, bis eine bleibende Trübung entsteht, nochmals einen Augenblick zum Kochen erhitzt und einige Secunden hindurch absetzen lässt. Es senkt sich eine bräunliche Harzmasse in Gestalt ölartiger Tropfen zu Boden, während die darüber stehende Flüssigkeit weit heller erscheint und, heiss abgegossen, die Sylvinsäure nach wenigen Secunden krystallisiren lässt. Man drückt die Krystalle durch ein Tuch und löst sie abermals auf, fällt wieder einen Theil auf die angegebene Art, und wiederholt dieses Verfahren so oft, bis die Säure den gewünschten Grad der Reinheit besitzt. Dabei ist noch zu bemerken, dass die alkoholische Lösung um so concentrirter bereitet werden muss, je reiner die Säure ist, da man sonst nicht im Stande ist, bei der grossen Neigung der reinen Säure zu krystallisiren, einen Theil als amorphe Masse zu fällen. Je mehr man von der unreinen Säure durch Wasser niederschlägt, um so reiner fällt die aus der überstehenden Flüssigkeit sich ausscheidende aus, aber um so weniger erhält man freilich davon. Man muss, um die ganze Ausbeute zusammenzubringen, die niedergefallenen Massen, die bald auch krystallinisch erstarren, von Neuem so oft auf die angegebene Weise behandeln, als man noch reine Säure erhält. Um die reine Säure endlich in grossen Krystallen zu erhalten, darf man nur eine nicht zu concentrirte alkoholische Lösung heiss mit so vielem heissen Wasser versetzen, bis so eben eine bleibend schwache Trübung entsteht, sodann die Lösung durch einige Tropfen Alkohol wieder aufhellen, und in einem bedeckten Gefässe ruhig erkalten lassen.

Die erhaltene Säure zeigte sich als krystallinische Blättchen. Unter dem Mikroskope konnte man indessen nicht anders diese Blättchen von Stückchen eines nicht krystallisirten Harzes unterscheiden, als durch die meistentheils dreieckige Form.

Bei der Untersuchung der Sylvinsäure erhielt ROSE lange nicht so übereinstimmende Resultate, wie bei den Analysen des krystallisirten Copaivaharzes, was offenbar daher rührt, dass letzteres Harz äusserst leicht aus seiner heissen alkoholischen Auflösung durchs Erkalten krystallisirt, und durch wiederholte Krystallisationen vollkommen gereinigt werden kann, was bei der Sylvinsäure nicht der Fall ist, die durch Umkrystallisation in Alkohol, im Kleinen wenigstens, nicht gut gereinigt werden kann. Man erhielt:

C	79,28	79,97
H	9,95	9,97
O	10,77	10,06

Andere Analysen von andern Arten der Sylvinsäure, welche ebenfalls von ziemlich weisser Farbe waren und aus krystallinischen Blättchen bestanden, gaben Resultate, die bedeutend von den so eben angeführten abwichen.

C	78,19	76,96	77,87	77,70	77,29
H	9,42	9,46	9,36	9,27	9,43
O	12,39	13,58	12,77	13,03	13,28

Die angewandten Mengen der Sylvinsäure verloren nicht an Gewicht, sowohl als sie über Schwefelsäure, als auch als sie im Wasserbade getrocknet wurden, wodurch sie nicht schmolzen.

Die Sylvinsäure wurde in kochendem Alkohol aufgelöst, und die Auflösung sogleich unter der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedampft. Die erhaltene krystallinische Säure ist zusammengesetzt im Hundert aus:

C	78,025
H	9,645
O	12,330

Ganz anders verhält sich indessen die Sylvinsäure, wenn ihre Auflösung in Alkohol nicht unmittelbar, nachdem man sie erhalten hat, abgedampft wird, sondern erst, nachdem man sie längere Zeit, ungefähr mehrere Wochen, hat stehen lassen. Dann kann man dies Harz auf keine Weise mehr im krystallinischen Zustand erhalten, sondern durch Abdampfen im luftleeren Raume über Schwefelsäure erhält man eine terpentinartige klebrige Masse, welche im Wasserbade schmilzt, an Gewicht verliert, bräunlich wird und dann wie Colophonium aussieht. Dieselbe Masse erhält man auch, wenn man in der Absicht, um schöne krystallinische Blättchen der Sylvinsäure zu erhalten, die alkoholische Auflösung derselben einer langsamen freiwilligen Verdampfung überlässt. Man erhält dann endlich eine weisse spröde Masse, die bei näherer Untersuchung nicht krystallinisch ist, obgleich sie bei oberflächlicher Besichtigung so erscheint, und die, im Wasserbade erhitzt, noch einige Procente an Gewicht abnimmt. Bei den verschiedenen Untersuchungen verlor eine solche auf diese Weise erhaltene Masse 1,95 bis 2,16 p. c., während die terpentinartige Masse im Wasserbade zwischen 4,51 bis 7,45 p. c. verlieren kann.

Diese Modificationen der Sylvinsäure unterscheiden sich von der krystallisirten, ausser durch den Mangel der krystallinischen Structur, noch besonders dadurch, dass sie im Wasserbade schmelzen, was bei der reinen Sylvinsäure nicht der Fall ist.

Bei den verschiedenen Untersuchungen gaben diese aus der Sylvinsäure

erhaltenen nicht krystallisirten Massen nach vollständigem Trocknen im Wasserbade, bis sie nichts mehr an Gewicht verloren, folgende Resultate:

C	74,80	74,41	73,72
H	8,94	8,77	8,78
O	16,26	16,82	17,50

Es ist dies wohl dasselbe Harz, das HESS unter dem Namen Oxysylvinsäure beschreibt. Die von ihm angewandte Menge enthielt noch weniger Kohle, was indessen bei diesem Harze immer der Fall ist, wenn es nicht längere Zeit bei der Temperatur des kochenden Wassers getrocknet worden ist.

Es ist ungewiss, welche Formel man für die Zusammensetzung der krystallisirten Sylvinsäure aufstellen soll, da sie nicht immer bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung zeigt. Nimmt man indessen an, dass die Säure um so reiner ist, je grösser der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff ist, und dass die Säure, welche, obgleich noch krystallisirt, einen grösseren Gehalt von Sauerstoff und einen geringeren von Kohle zeigt, schon auf eine ähnliche Weise verändert ist, wie die, welche aus einer alkoholischen Auflösung nach längerer Zeit abgeschieden worden ist, oder etwas von dem veränderten Körper beigemengt enthält, so stimmen in der That die Analysen der reineren Säure mit der Formel C_{40} H_{60} O_4 am besten überein; denn nach dieser besteht dieselbe im Hundert aus:

C	79,81
H	9,77
O	10,42

Die Sylvinsäure scheint bei ihrer Umwandlung in ein nicht krystallisirtes Harz Wasserstoff zu verlieren und Sauerstoff aufzunehmen. Werden der Sylvinsäure 2 einfache Atome Wasserstoff entzogen und treten 3 Atome Sauerstoff hinzu, was freilich nach der Substitutionstheorie nicht gut anzunehmen ist, so hat die veränderte Sylvinsäure folgende Zusammensetzung im Hundert:

C	40	74,22
H	58	8,79
O	7	16,99

was mit den Analysen des veränderten Harzes übereinstimmt. Ist indessen die Sylvinsäure nicht im Wasserbade getrocknet worden, so scheint sie noch Wasser zu enthalten, das beim Siedpunkte des Wassers entweicht.

Nicht jede Sylvinsäure indessen, welche nicht krystallisirt ist, hat eine andere Zusammensetzung wie die krystallisirte. Der Verf. erhielt von einem Freunde eine Sylvinsäure, welche selbst unter dem Mikroskope nichts Krystallinisches zeigte, und den Proben der nicht krystallinischen Sylvinsäure recht

ähnlich sah. Sie unterschied sich aber von derselben wesentlich dadurch, dass sie im Wasserbade unverändert blieb, nicht schmolz, und sich dadurch der krystallinischen Sylvinsäure gleich verhielt. Sie verlor indessen doch dadurch etwas am Gewicht, aber nur 0,8 p. c. Sie bestand im Hundert aus:

C	79,56
H	9,64
O	10,80

Johnston hat das Harz von *Pinus Abies* untersucht. Er hat es durch kalten Alkohol getrennt. Das in demselben leicht lösliche Harz ist nach der Formel $C_{40}\ H_{58}\ O_6$, und das in demselben wenig lösliche nach der Formel $C_{40}\ H_{58}\ O_5$ zusammengesetzt, so dass ersteres nur eine höhere Oxydationsstufe von letzterem ist. Er hat das krystallisirte Harz nicht untersucht. Die verschiedenen Analysen weichen übrigens von einander ebenfalls ab und nähern sich ziemlich denen des Verf.; aber beide von ihm analysirten Harze enthielten weniger Sauerstoff, als die, welche von dem Verf. aus dem krystallisirten Harze dargestellt worden waren.

Die von Laurent im Harze von *Pinus maritima* entdeckte Pimarinsäure, welche eine ähnliche Zusammensetzung hat, wie die Sylvinsäure, scheint durch ihre weit leichtere Krystallisirbarkeit aus der alkoholischen Auflösung der Veränderung mehr als die Sylvinsäure zu widerstehen, und in dieser Hinsicht dem krystallisirten Harze aus dem Copaivabalsam zu gleichen.

Das durch Auflösung der krystallisirten Sylvinsäure in Alkohol erhaltene nicht krystallinische Harz hat die Eigenschaften, welche der sogenannten Pininsäure von Unverdorben zugeschrieben werden. Aus dem unkrystallisirten Harze, das aus der krystallisirten Sylvinsäure entstanden ist, lässt dieselbe sich auf keine Weise darstellen. Aus der alkoholischen Auflösung einer bedeutenden Menge von Sylvinsäure wurde, nachdem dieselbe längere Zeit aufbewahrt worden war, das Harz durch Wasser gefällt; aus der alkoholischen Auflösung des gefällten Harzes konnte nur Pininsäure dargestellt werden.

Wir besitzen keine Analyse einer reinen Pininsäure. Die Analyse der Pininsäure von Liebig, die er von Trommsdorff erhalten hat, bezieht sich, nach einer brieflichen Mittheilung von letzterem, auf Sylvinsäure, und nur durch einen Druckfehler steht an jenem Orte Pininsäure für Sylvinsäure. Der Verf. hat in früheren Zeiten nur die Verbindung untersucht, welche die alkoholische Auflösung der Pininsäure mit Bleioxydauflösung giebt, und dieselbe eben so zusammengesetzt gefunden, wie die, welche durch Sylvinsäure auf ähnliche Weise entsteht. Er hat später Pininsäure gemeinschaftlich mit einer grossen Menge von Terpentinöl in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, und die Auflösung sowohl mit einer weingeistigen Auflösung von essigsaurem Blei-

oxyd als auch von salpetersaurem Silberoxyd versetzt. In beiden Fällen erhielt er Niederschläge, welche eine ähnliche Zusammensetzung hatten, wie die, welche eine alkoholische Auflösung von Sylvinsäure unter ähnlichen Umständen giebt, und in welchen bei der Analyse das Harz eine gleiche Zusammensetzung wie die Sylvinsäure hatte. Eben so wie in diesem Falle das Terpentinöl durch Abwaschen mit Alkohol von den salzartigen Verbindungen entfernt wurde, so scheint letztere auch rein von dem Körper dargestellt werden zu können, der durch Veränderung der Sylvinsäure sich bildet, wenn die sogenannte Pininsäure, welche wohl nichts anderes als Sylvinsäure ist, welche durch Einmengung eines Körpers, der durch Oxydation und Entziehung von etwas Wasserstoff aus der Sylvinsäure entstanden ist, in ihrer alkoholischen Auflösung mit weingeistigen Auflösungen einiger Metalloxydsalze versetzt wird.

Die in der Natur vorkommenden Harze bestehen meistentheils aus mehreren Modificationen, welche sich durch eine verschiedene Löslichkeit in Weingeist und Aether unterscheiden. Ursprünglich sind die meisten Harze durch Veränderung der in den Pflanzen enthaltenen ätherischen Oele entstanden. Diese Veränderung besteht hauptsächlich in einer Oxydation, zum Theil, doch seltener und im geringeren Masse, in einer Wasserstoffentziehung, oder in einer Verbindung mit den Bestandtheilen des Wassers; sie lässt sich in vielen Fällen auch künstlich hervorbringen. Je oxydirter die Verbindung wird, um desto auflöslicher wird sie im wasserhaltigen Weingeist, so wie schwerlöslicher oder unlöslich in Aether. So ist das Terpentinöl schwerlöslich, besonders im wasserhaltigen Weingeist, die Sylvinsäure ist darin schon weit löslicher, die Pininsäure, welche von diesen drei Substanzen den meisten Sauerstoff enthält, am löslichsten. — Die Harze scheinen ferner auch um so mehr die Rolle einer Säure zu spielen, je weiter die Oxydation bei ihnen fortgeschritten ist, so dass die leichte Auflöslichkeit im wasserhaltigen Weingeist, und die schwere Auflöslichkeit oder Unauflöslichkeit im Aether, mit der Eigenschaft, als Säure aufzutreten, in Verbindung steht. (*Pogg. Ann. LIII. p.* 365 — 384.)

Ueber das spec. Gew. der Mischungen aus Alkohol und Wasser, von Kopp.

Folgendes ist eine Probe aus der sehr interessanten Schrift des Verf.: „Ueber die Modification der mittlern Eigenschaft, oder über die Eigenschaften von Mischungen in Rücksicht auf die ihrer Bestandtheile", welche vor Kurzem erschienen ist.

Die Dichtigkeit der Mischungen aus Wasser und Alkohol ist für die verschiedensten Temperaturen experimentell ermittelt. In dieser Beziehung zog bisher besonders der Umstand die Aufmerksamkeit der Physiker auf sich, dass, während Alkohol mit Wasser gemischt immer Zusammenziehung ergiebt, die Mischung eines sehr wässrigen Weingeists mit Wasser Ausdehnung hervorbringt. RUDBERG und später POGGENDORFF gaben die allgemeinen Bedingungen für das Eintreten dieser auffallenden Erscheinung an.

RUDBERG bestimmte ausserdem noch genauer die Mischung aus Alkohol und Wasser, bei welcher die stärkste Zusammenziehung eintritt. Er bestimmte sie nur für eine (für mittlere) Temperatur, ohne Rücksicht auf die Frage, ob vielleicht diese Mischung bei verschiedenen Temperaturen eine verschiedene sei; aber er fand, dass die Zusammenziehung, welche bei Bereitung der von ihm bestimmten Mischung eintritt, bei niederer Temperatur grösser ist als bei höherer, dass sie mit Zunahme der Temperatur abnimmt. Dies ist auch vollkommen richtig; aber RUDBERG ging weiter, und glaubte, was sich ihm bei dieser einen Mischung ergeben hatte, auf alle Mischungen aus Alkohol und Wasser ausdehnen zu können.

Das Statthaben der Zusammenziehung oder Contraction giebt sich dadurch zu erkennen, dass E, das wirkliche spec. Gewicht einer Mischung, grösser ist als e, das für diese Mischung aus den Dichtigkeiten der Bestandtheile und dem Mischungsverhältniss berechnete. Das Verhältniss beider spec. Gewichte zu einander giebt den Contractionscoëfficienten $\frac{E}{e} = 1 + Z$, und Z ist die Contraction als quantitative Bestimmung, nämlich der Raum, um welchen sich die Summe der Volume zweier Bestandtheile von dem Volum unterscheidet, welches die Mischung aus ihnen einnimmt, dieses letztere $= 1$ gesetzt. Könnte man also ein Maass einer Mischung, für welche der Contractionscoëfficient $1 + Z$ gilt, plötzlich in seine Bestandtheile zerlegen, so würden diese zusammen Z Maasse mehr erfüllen, als die vorher bestandene Mischung.

Wie für die Mischung mit der grössten Contraction (diejenige, welche 1 Atom, 46,25 Gewichtsprocente, Alkohol auf 6 Atome, 53,75 Gewichtsprocente, Wasser enthält) der Contractionscoëfficient mit der Zunahme der Temperatur abnimmt, zeigt folgende Zusammenstellung.

Nach des Verf. Berechnung der Angaben von TRALLES hat diese Mischung den Contractionscoëfficienten:

für 30° F.: $1 + Z =$	1,04115
- 60	1,03721
- 100	1,03317

Dieselbe Mischung hat nach Berechnung der DELEZENNES'schen Versuche den Contractionscoëfficienten:

für	0° C.: $1 + Z =$	1,03838
-	18	1,03545
-	36	1,03255
-	54	1,03086

Für diese Mischung nimmt also unzweifelhaft die Contraction mit der Zunahme der Temperatur ab; aber es giebt auch Mischungen aus Alkohol und Wasser, welche sich in Bezug hierauf gerade umgekehrt verhalten.

Die Berechnung der TRALLES'schen Angaben zeigt z. B., dass eine Mischung aus Alkohol und Wasser, welche 8,054 Gewichtsprocente des ersteren auf 91,946 Gewichtsprocente des letzteren enthält, den Contractscoëfficienten hat:

für	30° F.: $1 + Z =$	1,00626
-	60	1,00709
-	80	1,00765
-	100	1,00805

Diese Mischung zeigt also Zunahme der Contraction bei Zunahme der Temperatur.

Eben so ergeben die Versuche von DELEZENNES als den Contractionscoëfficienten einer Mischung aus 10 Gewichtstheilen Alkohol auf 90 Gewichtstheile Wasser:

für	0° C: $1 + Z =$	1,00784
-	18	1,00911
-	36	1,01007
-	54	1,00921

Auch in diesem Falle finden wir also Zunahme der Contraction bei Zunahme der Temperatur. Für 54° C. ergiebt sich zwar der Contractionscoëfficient aus DELEZENNES Beobachtungen kleiner als für 36°; die Versuche bei der ersteren, schon ziemlich hohen, Temperatur sind indess zu grossen Schwierigkeiten ausgesetzt, als dass sie die eben bemerkte, aus den weit zuverlässigeren Versuchen von 0° bis 36° folgende Thatsache widerlegen könnten.

Die Mischungen aus Alkohol und Wasser zerfallen nämlich in zwei Gruppen, welche sich in Beziehung auf die Aenderung der Contraction mit der Temperatur ganz entgegengesetzt verhalten. Während bei den alkoholreicheren Mischungen die Contraction mit der Zunahme der Temperatur abnimmt, wächst sie bei den sehr alkoholarmen mit der Zunahme der Temp. Dieser Gegensatz zeigt sich besonders deutlich in folgender Zusammenstellung, welche ganz aus den Angaben von TRALLES hergeleitet ist.

Mischt man 10 Maass Wasser mit 90 Maass Alkohol

bei 30° F., so erhält man	98,34	Maass	Mischung
- 60 - - - -	98,43	-	-
- 80 - - - -	98,50	-	-
- 100 - - - -	98,54	-	-

nämlich die Contraction wird kleiner, bei je höherer Temperatur man die Mischung vornimmt.

Mischt man aber 10 Maass Alkohol mit 90 Maass Wasser

bei 30° F., so erhält man	99,37	Maass	Mischung
- 60 - - - -	99,30	-	-
- 80 - - - -	99,25	-	-
- 100 - - - -	99,21	-	-

nämlich die Contraction wird grösser, bei je höherer Temperatur man die Mischung vornimmt.

Wenn ein Theil der Mischungen aus Alkohol und Wasser bei höherer Temperatur eine geringere Contraction zeigt als bei niederer, ein anderer Theil aber ein entgegengesetztes Verhalten befolgt, so muss es eine Mischung geben, welche bei allen Temperaturen gleiche Contraction erleidet.

Diese Mischung wurde, sowohl nach DELEZENNES Versuchen als nach TRALLES Angaben, bestimmt. Es ist die von 16,5 Gewichtsprocenten Alkohol, und sie kann als eine Verbindung von 1 Atom Alkohol mit 26 At. Wasser angesehen werden.

Die Contraction ist nicht die einzige Eigenschaft, hinsichtlich welcher die Mischungen aus Alkohol und Wasser in zwei entgegengesetzte Gruppen zerfallen. Auch die Ausdehnungsfähigkeit durch die Wärme begründet einen solchen Gegensatz. Mischungen aus Alkohol und Wasser, welche weniger als 16,5 Gewichtsprocente des ersteren enthalten, dehnen sich weniger aus, als man nach den Ausdehnungsfähigkeiten der Bestandtheile und dem Mischungsverhältniss erwarten sollte; Mischungen hingegen, welche mehr als 16,5 Gewichtsprocente enthalten, dehnen sich stärker aus.

Diese Verschiedenheit, in Rücksicht auf die Ausdehnungsfähigkeit, steht mit der Verschiedenheit, in Rücksicht auf die Aenderung der Contraction mit der Temperatur, in nothwendigem Zusammenhang; beide bedingen sich gegenseitig. In dem angeführten Schriftchen ist die Abhängigkeit beider Eigenthümlichkeiten unter sich auseinandergesetzt.

Die Mischung aus Alkohol und Wasser, bei welcher die grösste Contraction eintritt, ist bei allen Temperaturen dieselbe (sie ist, wie schon RUDBERG fand, die von 1 At. Alkohol auf 6 At. Wasser).

Die Mischung aus Alkohol und Wasser, bei welcher die grösste Differenz zwischen dem wirklichen spec. Gewicht und dem aus den Dichtigkeiten

der Bestandtheile und dem Mischungsverhältniss berechneten statt hat, ist gleichfalls bei allen Temperaturen dieselbe; sie ist die von 1 Atom Alkohol auf 7 Atome Wasser.

Zwei Mischungen, deren jede weniger als 16 Gewichtsprocente Alkohol enthält, zeigen, in jedem Verhältniss zu einander gemischt, Ausdehnung; zwei Mischungen, deren jede mehr als 16 Gewichtsprocente Alkohol enthält, zeigen, in jedem Verhältniss zu einander gemischt, Zusammenziehung.

Wasser zeigt, zu einer Mischung von weniger als 23,87 Gewichtsprocent Alkohol in jedem Verhältniss gemischt, Ausdehnung.

Wasser kann, zu einer Mischung von mehr als 23,87 Gewichtsprocent Alkohol gemischt, Zusammenziehung zeigen.

Wasser kann, zu einer Mischung von weniger als 56,89 Gewichtsprocent Alkohol gemischt, Ausdehnung zeigen.

Wasser zeigt, zu einer Mischung von mehr als 56,89 Gewichtsprocent Alkohol in jedem Verhältniss gemischt, Zusammenziehung.

Wasser, zu einer Mischung von 23,87 bis 56,89 Gewichtsprocent Alkohol gemischt, zeigt, je nach dem Verhältniss der Zumischung, bald Zusammenziehung, bald Ausdehnung. *(Pogg. Ann. LIII. p. 356 — 363.)*

Kleinere Mittheilungen.

Ueber Kirschlorbeerwasser. Paton destillirte Blätter, welche in der Zeit vom 15. Juni bis 30. August abgenommen waren, und fand eine ziemliche Uebereinstimmung des Produkts; die Ende Juli gesammelten Blätter gaben einen etwas grössern Blausäuregehalt; nämlich 0,8 Gr. auf 500 Gr. des Wassers. — Die Destill. über freiem Feuer hält der Verf. für die beste. Die Zersetzbarkeit der *Aq. Laurocer.* ist nicht so gross, als man häufig annimmt. In vollen und gut verschlossenen Gefässen vermindert sich nach Jahren der Blausäuregehalt nicht wesentlich. *(Journ. de Ch. méd. 1840. p. 203.)*

Veränderung der Tincturen. Du Menil macht darauf aufmerksam, dass die Farbeveränderung, welche viele Tincturen erleiden, besonders die grünen durch Gelblichwerden, die hochgelbe *Tinct. croci* durch Hellerwerden u. s. w. auf der Veränderlichkeit des Chlorophylls und der Blüthenfarbstoffe beruhen. Anstatt der *Tinct. croci* schlägt er ein mit Weingeist von 50 p. c. bereitetes *Extr. croci* vor. *(Arch. der Pharm. XXVII. p. 102 — 103.)*

Oxymel aeruginis. Die wässrige Lösung dieses Mittels ist nach Lübekind völlig kupferfrei, daher der Grünspan durch den Traubenzucker völlig reducirt worden. *(Arch. der Pharm. XXVII. p. 109.)*

Theersyrup. Peraire hat als Ersatz der *Aqua picea* einen Syrup empfohlen von folgender Art: Man übergiesse 4 Th. Theer mit 1 Th.

heissem Wasser, rühre wohl um, digerire 24 Stunden lang in der Wärme unter öfterem Umrühren, filtrire und löse im Filtrat 2 Th. Zucker auf. — Meurer fand bei Befolgung dieser Vorschrift, dass man bei Anwendung einer Unze Wasser auf 4 Unzen Theer nur $\frac{1}{2}$ Drachme Colatur erhielt; bei 2 Unzen Wasser erhielt man 6 Drachmen; aber das Produkt war nichts anders als eine gewöhnliche *aqua picea*, durchaus nicht concentrirter. Daher taugt obige Vorschrift nichts. *(Arch. der Pharm. XXVII. p.* 109 — 110.)

Weinsaures Kupferoxyd-Ammoniak. Fällt man nach du Menil Kupferchlorid durch neutr. weinsaures Kali, so entsteht ein blaugrüner krystallin. Niederschlag von neutralem weins. Kupferoxyd, welcher 37,75 p. c. CuO enthält. Löst man 100 Th. dann in 180 Th. Aetzammoniak von 0,96 auf und fällt durch das dreifache Volumen Alkohol von 80 p. c., so erhält man ein dunkelblaues Doppelsalz, welches beim Verbrennen 31,2 p. c. Kupferoxyd giebt. *(Arch. der Pharm. XXV. p.* 176 — 178.)

Untersuchung von Gallensteinen. Witting fand in menschlichen Gallensteinen 50 Cholesterine, 35 Harz und Farbestoff, 8 kohlens. Kalk, 5 Wasser. Als Harz ist das in Aether Unlösliche aufgeführt. *(Arch. der Pharm. XXV. p.* 292 — 293.)

Intelligenz-Blatt.

anorganische Chemie. Die organische Chemie wird 3 Lieferungen füllen und damit das ganze vortreffliche Werk vollendet sein.

Braunschweig, den 1. September 1841.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Im Verlage von *Im. Tr. Wöller* (sonst Lehnholdsche Verlagshandlung) in Leipzig ist erschienen, und kann durch jede solide Buchhandlung bezogen werden:

Orfila's allgemeine Toxikologie,

oder Abhandlung von den Giften des Mineral-, Pflanzen- und Thierreichs

in physiologischer, pathologischer und gerichtlich-medicinischer Hinsicht. Ein praktisches Handbuch für Aerzte, Apotheker und diejenigen Staatsbeamten, welche gerichtliche Untersuchungen zu leiten haben. Nach der neuesten, verbesserten und vermehrten Auflage, deutsch herausgegeben von **Dr. O. B. Kühn,** ordentl. Prof. der Chemie etc. in Leipzig. 2 Bände. Wohlfeilere Ausgabe. 8. (80 Bogen) broch. 4 Thlr.

Dieses klassisch anerkannte Werk ist schon zu rühmlich bekannt, als dass es einer weitern Anpreisung bedürfte. Es ist das vollständigste Handbuch über die Lehre von den Giften. Obige deutsche Bearbeitung nach der dritten bedeutend vermehrten Ausgabe des Originals, wodurch alle frühern Ausgaben gänzlich unbrauchbar geworden sind, hat nicht nur das Original mit der grössten Treue und Richtigkeit wiedergegeben, sondern auch mit den Resultaten anderer tüchtiger Toxikologen bedeutend bereichert. — Um aber dem betr. Publikum dieses gediegene Werk noch zugänglicher zu machen, so ist hiervon vom Verleger eine verhältnissmässig so beispiellos billige Ausgabe veranstaltet worden, dass dasselbe mit geringerem Aufwande der Bibliothek eines Jeden, dessen Beruf das Studium dieser Wissenschaft erfordert, einverleibt werden kann.

Praktische Anweisung, **die in gerichtlichen Fällen vorkommenden chemischen Untersuchungen anzustellen.** Herausgegeben von Dr. O. B. Kühn, ordentl. Prof. der Chemie etc. Zweite Ausgabe. Mit einer lithograph. Tafel. gr. 8. broch. (18½ Bogen.) 1 Thlr.

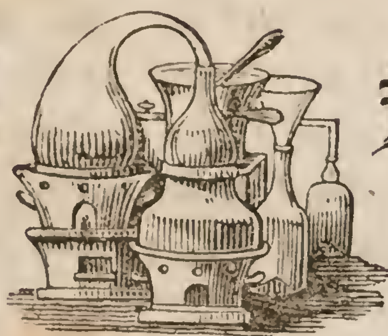
Anleitung zu **qualitativen chemischen Untersuchungen.** Von Dr. O. B. Kühn, ordentl. Prof. der Chemie etc. *Zweite Ausgabe.* Mit einer lithogr. Tafel. gr. 8. (6½ Bogen.) broch. 12 gGr.

Apotheken-Verkauf.

Die wohleingerichtete gut rentirende einzige Apotheke einer freundlichen Stadt in der Preussischen Provinz Sachsen, soll für 6500 Thaler (baare Anzahlung 3500 Thaler) baldigst verkauft werden.

Der Apotheker E. Gressler zu Saalfeld in Thüringen.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central  Blatt.

2. October 1841. №. 42.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber die Verdampfung der Gemische aus Alkohol und Wasser und Alkohol und Aether, von Marchand.

Ein ausgezeichneter Physiker hat den Vorschlag gemacht, sich des Psychrometers als eines Alkoholometers zu bedienen, ohne jedoch Versuche über diesen Gegenstand angestellt zu haben. Er glaubte, was auch ganz einleuchtend und sogar nothwendig zu sein scheint, ein starker Alkohol würde schneller verdampfen als ein verdünnter und auf diese Weise eine bedeutendere Abkühlung hervorbringen; aus der Temperaturerniedrigung des einen Psychrometer-Thermometers gegen das andere, die Lufttemperatur anzeigende, könnte man vielleicht unmittelbar die Stärke des Alkohols berechnen.

Einige Versuche, welche M. hierüber ausgeführt hat, zeigten, dass es nicht möglich sei, dies Instrument hierzu zu benutzen; indessen machte man bei dieser Gelegenheit einige interessante Beobachtungen.

In den folgenden Tabellen bezeichnet t die Temperatur des Zimmers, t' die des Psychrometers, welches mit Wasser benetzt war, und t'' die des mit dem zu untersuchenden Weingeist befeuchteten. Die Stärke des Alkohols wurde mit einem genauen Alkoholometer bestimmt (nach Richter).

Erste Versuchsreihe.

1.	2.	3.	4.
Alkohol 96° R.	Alk. 85° R.	Alk. 75° R.	Alk. 69° R.
$t = 13{,}8°$	$t = 13{,}8°$	$t = 13{,}8°$	$t = 13{,}8°$
$t' = 10{,}6°$	$t' = 10{,}6°$	$t' = 10{,}6°$	$t' = 10{,}6°$
$t'' = 7{,}4°$	$t'' = 7{,}4°$	$t'' = 7{,}5°$	$t'' = 7{,}8°$

5.	6.	7.	8.
Alk. 60° R.	Alk. 51° R.	Alk. 46° R.	Alk. 40° R.
t = 13,8°	t = 13,78°	t = 13,8°	t = 13,8°
t' = 10,6°	t' = 10,60°	t' = 10,7°	t' = 10,7°
t'' = 7,8°	t'' = 8,00°	t'' = 8,4°	t'' = 8,5°

Diese acht Beobachtungen zeigen, dass Alkohol, welcher 4 p. c. Wasser enthält, genau dieselbe Verdampfungskälte hervorbringt, als der, welcher mit 15 p. c. Wasser, und fast dieselbe als der, welcher mit 25 p. c. W. verdünnt ist; ferner, dass nur ein unbedeutender Unterschied sich zeigt bei Alkohol von 69° R. und 51° R., dass aber bei grösserer Verdünnung eine bedeutendere Differenz eintrete. Bei 75° R. trat die erste Verschiedenheit ein; um zu sehen, ob dieselbe schon früher stattfände, wurde eine andere Versuchsreihe angestellt, welche sich diesem Punkte langsam näherte und den Uebergangsgrad genau bestimmen sollte. Die Zeit, welche nothwendig war, um das Thermometer auf die möglichst niedrige Temperatur fallen zu sehen, war eine nicht unbedeutende. Es wurden gewöhnlich 10 — 12 Minuten zu jeder Bestimmung erfordert. Sehr leicht konnte der Alkohol Wasser aus der Luft während des Versuches angezogen haben und nun nicht so schnell verdampft sein und eine so starke Temperaturerniedrigung hervorgebracht haben, als er an und für sich im Stande sei; oder man konnte auch die Beobachtung zu früh unterbrochen haben, ehe der niedrigste Temperaturgrad eingetreten war; es wurde daher zuerst mit dem 96° R. starken Alkohol eine neue Versuchsreihe angestellt.

Zweite Versuchsreihe.

1.	2.	3.	4.
Alk. 96° R.	Alk. 96° R.	Alk. 96° R.	Alk. 96° R.
t = 13,05°	t = 13,1°	t = 13,00°	t = 13,05°
t' = 10,80°	t' = 10,15°	t' = 10,00°	t' = 10,80°
t'' = 7,4°	t'' = 7,42°	t'' = 7,35°	t'' = 7,4°

Diese vier Versuche sind unter den verschiedensten Umständen angestellt worden. Bei 1) ist das Gefäss, in welchem sich der Alkohol befand, gar nicht bedeckt gewesen, bei 2) wurde es sehr sorgfältig bedeckt, bei 3) wurde der Alkohol von Zeit zu Zeit aus einer Flasche auf die Thermometerkugel (welche mit doppelten Mousselin umgeben und mit einem wollenen Docht umschlungen war, der in ein unterstehendes Gefäss reichte) aufgetröpfelt, und 4) war endlich die Wiederholung vom zweiten Versuche. Jede einzelne Beobachtung währte 20 Minuten, schon nach 10 Minuten war der tiefste Punkt erreicht; nur bei 1), wo der Alkohol nach 15 — 16 Minuten grossentheils verdampft war, fand ungefähr nach 18 Minuten ein Steigen des Thermometers statt; sonst war die angegebene Temperatur constant.

Dritte Versuchsreihe.

1.	2.	3.	4.
Alk. 96° R.	Alk. 84° R.	Alk. 77° R.	Alk. 76° R.
t = 13,05°	t = 13,05°	t = 13,00°	t = 13,05°
t' = 10,8°	t' = 10,80°	t' = 10,85°	t' = 10,80°
t'' = 7,41°	t'' = 7,40°	t'' = 7,40°	t'' = 7,40°
5.	**6.**	**7.**	**8.**
Alk. 74° R.	Alk. 71° R.	Alk. 69° R.	Alk. 65° R.
t = 13,05°	t = 13,05°	t = 13,05°	t = 13,05°
t' = 10,80°	t' = 10,80°	t' = 10,80°	t' = 10,80°
t'' = 7,60°	t'' = 7,80°	t'' = 7,80°	t'' = 7,85°
9.	**10.**	**11.**	**12.**
Alk. 63° R.	Alk. 60° R.	Alk. 58° R.	Alk. 56° R.
t = 13,05°	t = 13,05°	t = 13,05°	t = 13,05°
t' = 10,80°	t' = 10,80°	t' = 10,80°	t' = 10,80°
t'' = 7,80°	t'' = 7,80°	t'' = 7,80°	t'' = 7,825°

Diese dritte Reihe zeigt sogleich, dass die erste Differenz bei Alkohol von 75° R. eintreten muss, die zweite schon zwischen 74 und 71°. Hierbei hält sich die Zahl fest bis auf 56° R. Man wird finden, dass stärkere Verdünnungen jetzt stärkere Unterschiede hervorbringen. Es ist zu bemerken, dass die vierte Reihe, welche sich auf schwächern Alkohol bezieht, bei einer niedrigern Lufttemperatur angestellt worden ist.

Vierte Versuchsreihe.

1.	2.	3.	4.
Alk. 96° R.	Alk. 44° R.	Alk. 38° R.	Alk. 34° R.
t = 12,6°	t = 12,6°	t = 12,6°	t = 12,6°
t' = 10,3°	t' = 10,3°	t' = 10,3°	t' = 10,3°
t'' = 6,6°	t'' = 7,2°	t'' = 7,7°	t'' = 8,2°
5.	**6.**	**7.**	**8.**
Alk. 27° R.	Alk. 24° R.	Alk. 18° R.	Alk. 17° R.
t = 12,6°	t = 12,6°	t = 12,6°	t = 12,6°
t' = 10,3°	t' = 10,3°	t' = 10,4°	t' = 10,4°
t'' = 8,5°	t'' = 8,9°	t'' = 9,0°	t'' = 9,05°

Man sieht hier eine sehr bedeutende Differenz zwischen dem Alkohol von 44° und 17° R.; sie beträgt fast 2° Réaum., während die zwischen dem Alkohol von 96° und 44° R. nur 0,6° Réaum. ausmachte. Die letzte Versuchsreihe bezieht sich endlich auf den sehr verdünnten Alkohol.

Fünfte Versuchsreihe.

1.	2.	3.	4.
Alk. 96° R.	Alk. 17° R.	Alk. 15° R.	Alk. 13° R.
$t = 13{,}1°$	$t = 13{,}1°$	$t = 13{,}1°$	$t = 13{,}1°$
$t' = 10{,}5°$	$t' = 10{,}5°$	$t' = 10{,}5°$	$t' = 10{,}5°$
$t'' = 7{,}38°$	$t'' = 9{,}8°$	$t'' = 9{,}8°$	$t'' = 9{,}8°$

5.	6.	7.	8.	9.
Alk. 11° R.	Alk. 7° R.	Alk. 5° R.	Alk. 4° R.	Alk. 2° R.
$t = 13{,}1°$	$t = 13{,}2°$	$t = 13{,}2°$	$t = 13{,}2°$	$t = 13{,}2°$
$t' = 10{,}5°$	$t' = 10{,}6°$	$t' = 10{,}6°$	$t' = 10{,}6°$	$t' = 10{,}6°$
$t'' = 10{,}0°$	$t'' = 10{,}2°$	$t'' = 10{,}4°$	$t'' = 10{,}4°$	$t'' = 10{,}5°$

Es geht hieraus deutlich hervor, dass 1) das Psychrometer durchaus nicht als Alkoholometer angewandt werden kann, da es bei sehr verschiedenen Alkokolgehalten der Flüssigkeit durchaus gleiche Temperaturen zeigt; 2) dass die Verschiedenheiten in den Abkühlungen sich bei geringeren Alkoholgehalts-Differenzen stärker zeigen, wenn die Verdünnung sehr stark ist; 3) dass sich hier Erscheinungen zeigen, welche einige Analogie mit denen bei der Destillation des verdünnten Alkohols haben.

Da der Aether eine so sehr viel grössere Flüchtigkeit besitzt, wie der Alkohol, so hoffte man hier eine andere Art von Erscheinungen anzutreffen, und ward in der That von dem Erfolge des Versuches überrascht. Gewöhnlicher käuflicher Aether, welcher wasserhaltig und alkoholhaltig war, wurde auf die Psychrometerkugel getropft.

$$t = 13{,}5°$$
$$t'' = 4{,}8°$$

Vor einiger Zeit hatte M. aus einer Handlung sogenannten absoluten Alkohol bezogen, welcher wirklich das spec. Gew. des Alkohols im wasserfreien Zustande besass. Der etwas ätherische Geruch machte das Fabrikat verdächtig und man fand bei genauer Untersuchung in der That ungefähr $\frac{1}{30}$ Aether in demselben. M. glaubte, künftig solche Prüfungen augenblicklich mit dem Psychrometer ausführen zu können. Er mischte deshalb den 96° starken Alkohol mit $\frac{1}{30}$ käuflichem Aether und stellte mit beiden Flüssigkeiten den Versuch an.

Alkohol von 96° R.	Aetherhaltiger Alkohol.
$t = 13{,}5°$	$t = 13{,}5°$
$t'' = 7{,}45°$	$t'' = 7{,}6°$

Dieses überraschende Resultat wurde noch einige Male erhalten. Man bereitete jetzt eine Mischung von 40 Theilen Alkohol und einem Theile Aether:

Alkohol von 96° R.	Aetherhaltiger Alkohol.
$t = 13{,}55°$	$t = 13{,}55°$
$t'' = 7{,}50°$	$t'' = 7{,}82°$

Endlich wurde eine Mischung von 8 Th. Alkohol und 1 Th. Aether genommen; diese gab:

Alkohol von 96° R.	Aetherhaltiger Alkohol.
$t = 13{,}5°$	$t = 13{,}5°$
$t'' = 7{,}44°$	$t'' = 6{,}0°$

Der Aether hat hier die Temperatur erniedrigt, während er sie früher erhöhte. Da der Aether selbst eine starke Kälte beim Verdampfen erzeugt, so muss er auch nothwendig, in grösserer Menge dem Alkohol beigemischt, dieser Mischung eine grössere Verdampfungskälte ertheilen, als der Alkohol für sich allein besitzt. Es wurde aber oben angegeben, dass die Zeit, welche erfordert wird, dass das Thermometer auf den möglichst niedrigen Punkt falle, nicht unbedeutend sei. Ist nun der Aethergehalt der Flüssigkeit nur gering, so verdampft aller Aether, ehe er noch hinreichend auf das Thermometer einwirken kann. Mit dem Aetherdampfe wird noch Alkoholdampf fortgerissen, so dass ein Alkohol zurückbleibt, welcher mehr wasserhaltig ist, als der ursprünglich angewandte; dazu kommt nun noch das Wasser, welches der Aether selbst enthalten hat und das er zurückgelassen, so dass ein sehr wasserhaltiger Alkohol auf diese Weise entsteht. Es wäre also wohl möglich, gerade durch diese T e m p e r a t u r e r h ö h u n g den Aethergehalt des Alkohols zu entdecken und nicht durch eine Temperaturerniedrigung. Soll diese eintreten, so muss eine so grosse Menge Aether im Alkohol enthalten sein, dass man über seine Anwesenheit keinen Augenblick in Zweifel sein kann. *(Journ. für prakt. Chem. XXIII. p.* 454 — 460.)

Ueber Lichterscheinungen bei der Krystallbildung, von H. Rose.

Durch den Verf. ist bekannt, dass die glasartige arsenige Säure aus ihrer gesättigten Lösung in Salzsäure unter Lichterscheinung krystallisirt. Die Krystalle gehören dann der parcellenartigen Modification an und die Lichtentwicklung hängt offenbar vom Uebergange aus dem einen isomerischen Zustande in den andern ab. Sie ist insofern ganz dem plötzlichen Erglühen des Chromoxyds, der Titansäure u. s. w. analog. Wärme wird, wie sich der Verf. überzeugte, bei keiner von beiden Erscheinungen frei. — Auch an andern Körpern als der arsenigen Säure ist ein Leuchten beim Anschiessen bemerkt worden, doch liess es sich nicht so sicher und willkührlich hervorrufen. Folgende Versuche an schwefels., chroms. und selens. Kali zeigen,

dass auch bei diesen Salzen die Lichterscheinung nur dann eintritt, wenn bei der Krystallisation ein Uebergang aus einem amorphen in den krystallisirten Zustand Statt findet.

Schwefelsaures Kali. Weder wenn Krystalle des schwefelsauren Kali's, noch wenn geschmolzenes schwefelsaures Kali in heissem Wasser aufgelöst werden, konnten Lichterscheinungen beobachtet werden, obgleich die Versuche mannigfaltig modificirt wurden. Aber sie konnten nicht füglich erwartet werden, auch nicht beim geschmolzenen Salze, da dasselbe vollkommen krystallinisch ist.

Man erhält das schwefelsaure Kali in einem geschmolzenen amorphen glasartigen Zustande, wenn man es mit schwefelsaurem Natron mengt und das Gemenge schmilzt. Das Gemenge ist auffallend leichter schmelzbar, als jedes der einzelnen Salze, aus denen es besteht. Gleiche Atomgewichte beider Salze gaben, im Platintiegel geschmolzen, eine glasartige Masse, die aber beim Erkalten unzählige Risse bekommt, zerspringt und bröcklich wird. Man könnte sie für krystallinisch halten, aber sie ist es nicht.

Wird das geschmolzene Salzgemenge mit Wasser gekocht, die gesättigte Auflösung möglichst heiss filtrirt, und lässt man dieselbe sehr langsam erkalten, so finden im Dunkeln bei der Krystallisation dieselben Lichterscheinungen statt, wie bei der Krystallisation der glasartigen arsenigen Säure. Die Bildung von jedem Krystalle ist mit einem Lichtfunken begleitet.

Werden die erhaltenen Krystalle noch einmal aufgelöst und auf dieselbe Weise behandelt, so bemerkt man bei der Krystallbildung nie eine Lichterscheinung.

Die unter Lichtentwickelung ausgeschiedenen Krystalle des Salzes phosphoresciren, wenn man sie aus der Flüssigkeit nimmt und reibt oder auch nur stark berührt. Das Licht, welches durchs Reiben entsteht, ist aber bedeutend schwächer als das, welches sich bei der Krystallisation gezeigt hat. Nach einigen Stunden zeigen aber auch durchs Reiben die Krystalle kein phosphorescirendes Licht mehr. Die Krystalle der arsenigen Säure, welche sich aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung der glasartigen Modification unter Lichterscheinung abgeschieden haben, behalten die Eigenschaft, durchs Reiben ein phosphorescirendes Licht hervorzubringen, weit länger.

Die erhaltenen Krystalle haben vollständig die Form des gewöhnlichen schwefelsauren Kali's.

Die Lichterscheinung bei der Krystallisation des schwefelsauren Kali's kann aber in vielen Fällen nicht mit der Bestimmtheit hervorgebracht werden, wie die bei der Krystallisation der arsenigen Säure.

Das geschmolzene Salzgemenge muss bald, einige Stunden nach dem Erkalten, mit Wasser behandelt werden, wenn die Lichterscheinung bei der

Krystallisation stattfinden soll. Lässt man es 24 Stunden liegen, so zeigt sich bei der Krystallisation nur bei der Bildung weniger Krystalle ein Leuchten, und lässt man sie noch längere Zeit, einige Tage, liegen, so ist bei der Krystallisation gar keine Lichterscheinung zu bemerken. Durchs Liegen scheint die geschmolzene Masse aus dem glasartigen Zustande in den krystallinischen überzugehen.

Wenn die Lichterscheinung beim Krystallisiren der geschmolzenen Masse sich nicht zeigte, so konnte man deutlich sehen, dass die Krystallisation des Salzes eine andere war als die, wenn die Lichterscheinung stattgefunden hatte. Im letztern Falle war kein wasserhaltiges schwefelsaures Natron mit seiner bekannten Form herauskrystallisirt, oder nur wenig davon und dies erst spät. War aber die Lichterscheinung nicht bemerkt worden, so hatte neben den Krystallen des schwefelsauren Kali's sich eine grosse Menge von wasserhaltigem schwefelsauren Natron durchs Erkalten abgeschieden.

Vielfältige Untersuchungen zeigten, dass die unter Lichterscheinung ausgeschiedenen Krystalle nicht aus schwefelsaurem Kali bestehen, sondern ein Doppelsalz aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron, letzteres im wasserfreien Zustande, sind, das nicht nur vollkommen die Krystallform des reinen schwefelsauren Kali's hat, sondern auch das äussere Ansehen und viele seiner Eigenschaften mit ihm theilt.

Bei mehreren Analysen wurde das Doppelsalz aus 2 At. schwefelsaurem Kali und 1 At. schwefelsaurem Natron bestehend gefunden. Es scheinen indessen die beiden näheren Bestandtheile sich in verschiedenen Verhältnissen zu verbinden, denn nach anderen Analysen schien das Doppelsalz aus 3 At. von schwefels. Kali und 2 des schwefels. Natrons zu bestehen.

Die Lichtentwickelung bei der Krystallisation wird also in diesem Falle dadurch bedingt, dass ein Doppelsalz aus schwefelsaurem Kali und schwefels. Natron, nicht reines schwefelsaures Kali, in einem geschmolzenen glasartigen Zustande aufgelöst wird und aus diesem Zustande in den krystallisirten über geht. Die Lichtentwickelung findet also unter gleichen Umständen statt, wie die bei der Krystallisation der arsenigen Säure.

Aber da die näheren Bestandtheile des Doppelsalzes nicht durch starke Verwandtschaft gebunden sind, so scheiden sich oft in der Auflösung dieselben von einander, und die Salze, aus denen jenes Doppelsalz besteht, krystallisiren dann einzeln, das eine als wasserfreies, das andere als wasserhaltiges Salz. Wenn dies aber der Fall ist, so findet bei der Krystallisation der einzelnen Salze keine Lichtentwickelung statt.

Seit der allgemeinen Anwendung des in Chili vorkommenden salpeters. Natrons ist indessen das schwefelsaure Kali bedeutend im Preise gestiegen. Nach dieser Zeit hat der Verf. beständig das im Handel vorkommende Salz

sehr natronhaltig gefunden. Das käufliche Salz hatte dann vollkommen die Form des schwefelsauren Kali's und enthielt das Natron als wasserfreies schwefelsaures Natron. Das käufliche Salz enthielt also das beschriebene Doppelsalz. In diesem Doppelsalze ist das Kali mit dem Natron isomorph, was sonst nicht der Fall ist, denn auch das in der Natur vorkommende wasserfreie schwefelsaure Natron (Thenardit) hat nicht die Form des schwefelsauren Kali's. Es scheint, dass, wenn ein Kalisalz mit einem entsprechenden Natronsalze verbunden ist, die Verbindung in den Fällen die Form des Kalisalzes annimmt, wenn in derselben mehr Atome des Kalisalzes als Atome des Natronsalzes enthalten sind.

Durch neuere Untersuchungen wissen wir, dass in den gemeinen Feldspathen, auch selbst im Adular, Natron enthalten ist, dass also diese Feldspathe eigentlich Verbindungen von Kalifeldspath und Natronfeldspath (Albit) sind. Aber da in allen mehr Atome des erstern als des letztern enthalten sind, so haben sie die Form des Kalifeldspaths und nicht die des Albits.

Das Doppelsalz aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron entsteht, ausser durch unmittelbares Zusammenschmelzen beider näheren Bestandtheile, noch auf mannigfaltige andere Weise, und immer wird die Krystallisation aus einer heissen Auflösung des geschmolzenen Doppelsalzes mit einer Lichterscheinung begleitet.

Es entsteht besonders, wenn schwefelsaures Kali mit Chlornatrium zusammengeschmolzen wird. Es scheint sogar, als wenn das Doppelsalz aus diesem geschmolzenen Gemenge besser entstehe, als aus dem aus schwefels. Kali und schwefelsaurem Natron erhaltenen. Die Lichterscheinung bei der Krystallisation erfolgt wenigstens regelmässiger, und es scheiden sich nicht Krystalle von wasserhaltigem schwefelsauren Natron ab.

Auch durchs Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Kali mit kohlens. Natron, so wie von Chlorkalium mit schwefelsaurem Natron, und Auflösung der geschmolzenen Massen erhält man bei der Krystallisation das Doppelsalz unter starker Lichterscheinung.

Durch vielfältige Versuche hat sich der Verf. überzeugt, dass das schwefelsaure Kali bei der Krystallisation nie eine Lichterscheinung giebt, wenn es mit Salzen, welche nicht Natron enthalten, zusammengeschmolzen wird.

Chromsaures Kali. Gleiche Atomgewichte von neutralem chroms. Kali und wasserfreiem schwefelsauren Natron gaben beim Zusammenschmelzen eine Masse, welche der durch Schmelzen von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron erhaltenen ähnlich war. Mit Wasser gekocht, erhielt man beim Erkalten, unter starker Lichterscheinung, Krystalle von gelber Farbe und von der Form des chromsauren Kali's, welche bekanntlich der des schwefelsauren Kali's gleich ist. Bei der Analyse zeigte es sich, dass sie

aus Schwefelsäure, Chromsäure, Kali und Natron bestanden. Die Basen enthielten ein Dritttheil von dem Sauerstoffe der Säuren.

Indessen auch das reine Doppelsalz aus chromsaurem Kali und chroms. Natron zeigt, auch wenn es nichts von schwefelsauren Salzen enthält, bei der Krystallisation unter denselben Bedingungen wie das schwefelsaure Doppelsalz eine starke Lichterscheinung. Man erhält jenes Salz am besten durchs Zusammenschmelzen von doppelt-chromsaurem Kali mit kohlensaurem Natron. Das unter Lichtentwickelung krystallisirte Doppelsalz zeigte ganz die Form des schwefelsauren Kali's und fand sich durch eine Analyse aus 1 Atom chromsaurem Natron und 3 At. chromsaurem Kali bestehend.

Selensaures Kali. Reines selensaures Kali, dessen Krystalle vollkommen die Form des schwefelsauren Kali's hatten, gab bei der Krystallisation eben so wenig eine Lichterscheinung wie reines schwefelsaures Kali. Es wurden gleiche Atomgewichte von selensaurem Kali und schwefelsaurem Natron zusammengeschmolzen. Die geschmolzene Masse gab, mit Wasser gekocht, unter starker Lichterscheinung Krystalle von der Form des schwefelsauren Kali's. Sie bestanden aus Schwefelsäure, Selensäure, Kali und Natron. *(Journ. für prakt. Chem. XXIII. p.* 447 — 454.)

Unterscheidung salpetersaurer und chlorsaurer Salze in Auflösungen, nach Vogel jun.

Wenn auch die Indigtinctur sowohl von den chlorsauren als salpetersauren Salzen auf Zusatz von Schwefelsäure völlig entfärbt wird, so verhält sich dies anders mit der Lackmustinctur. Bringt man nämlich in eine Salpeterauflösung einige Tropfen Lackmustinctur, so dass die ganze Flüssigkeit gleichmässig blau gefärbt ist, und setzt alsdann concentrirte Schwefelsäure hinzu, so wird die Lackmustinctur, welche natürlich durch den Zusatz der Schwefelsäure und das Freiwerden der Salpetersäure geröthet ist, keineswegs entfärbt. Nimmt man aber statt der Salpeterlösung eine Auflösung von chlorsaurem Kali, so wird die Entfärbung der gerötheten Lackmustinctur durch das gebildete und in Freiheit gesetzte Chlor augenblicklich bewirkt. Durch dieses Verhalten zur Lackmustinctur unterscheidet sich demnach das chlorsaure Kali wesentlich von dem salpetersauren. Ist man daher bei einer Auflösung, welche die Indigotinctur auf Zusatz von Schwefelsäure entfärbt, in Zweifel, ob dies von einer chlorsauren oder salpetersauren Verbindung herrühre, so hat man nicht nöthig, die zu untersuchende Auflösung abzurauchen, den Rückstand zu trocknen und, mit brennbaren Körpern vermengt, auf den Ambos zu bringen, da schon in der wässrigen Auflösung der angegebene

einfache Versuch mit Gewissheit für die eine oder andere Verbindung entscheidet.

Um zu sehen, bei welchem Grade der Verdünnung diese Entfärbung der Lackmustinctur durch chlorsaures Kali noch stattfinde, verdünnte man eine concentrirte Auflösung dieses Salzes, nämlich 1 Th. in 16 Th. Wasser, mit dem doppelten Gewichte Wasser. Die Entfärbung fand in diesem Falle noch eben so gut statt. Bei der Auflösung von 1 Th. chlorsaurem Kali in 64 Th. Wasser ging die Entfärbung etwas langsamer vor sich, und bei 80 Th. Wasser fand sie nicht mehr statt. Die Zersetzung der Indigotinctur dagegen wird bei einer weit grössern Verdünnung noch bewirkt. In der Auflösung eines Theils chlorsauren Kali's in 500 Theilen Wasser war sie noch deutlich wahrnehmbar.

Diese Methode, das chlorsaure Kali vom Salpeter, beide in ihren verdünnten Auflösungen, zu unterscheiden, hat noch den Vortheil, dass, wenn auch mit dem chlorsauren Kali fremde Salze vermengt sind, sie dennoch zu einem sichern Resultate führt.

Durch eine verdünnte Salpeterauflösung erleidet die Lackmustinctur keine Entfärbung auf Zusatz von Schwefelsäure, auch nicht in dem Falle, wenn der Salpeter mit einigen Procenten Kochsalz oder anderen Chlorüren verunreinigt ist, was sehr häufig stattfindet. Nur wenn man eine sehr concentr. Salpeterlösung mit einer gesättigten Kochsalzlösung vermengt, so wird allerdings die Lackmustinctur auf Zusatz von Schwefelsäure ebenfalls entfärbt. *(Journ. für prakt. Chem. XXIII. p.* 507—510.)

Verbrennen des Natriums auf Wasser, nach Vogel jun.

Der Verf. hat beobachtet, dass das Verbrennen des Natriums auf Wasser ebenfalls unter Feuererscheinung vor sich geht, wenn man ein Stück Natrium, statt auf kaltes, auf kochendes Wasser bringt. Es brennt alsdann in rotirenden Bewegungen und unter starkem Funkensprühen mit gelber Flamme. Es ist nicht einmal nöthig, das Wasser auf den Siedepunkt zu erheben, sondern bei 65° C. ist die Erscheinung noch eben so deutlich. In einem Wasser von 55° C. zeigen sich nur anfangs einzelne Funken und bei 50° C. findet das Sprühen nicht mehr statt.

Auf concentrirter Schwefelsäure brennt das Natrium nicht; setzt man aber einige Tropfen Wasser hinzu, so entsteht augenblicklich Entzündung mit lebhafter gelber Flamme in Folge der Temperaturerhöhung durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Wasser. Aus demselben Grunde entzündet sich das Natrium und brennt mit Flamme, wenn es auf ein frisch berei-

tetes Gemenge von gleichen Raumtheilen Schwefelsäure und Wasser gebracht wird. Ein Theil der Säure wird hierbei vollkommen zersetzt. Es entwickelt sich hierbei auch Schwefelwasserstoffgas, welches deutlich an dem Schwarzwerden eines darüber gehaltenen Bleipapiers wahrzunehmen ist. Uebergiesst man das Gefäss, worin das Brennen des Natriums auf Schwefelsäure vor sich gegangen, mit Wasser und lässt es einige Zeit ruhig stehen, so setzt sich auf dem Boden ein gelbweisses Pulver ab, welches der reducirte Schwefel ist.

Um in Vorlesungen den Unterschied zwischen der Flamme des Kaliums und des Natriums nachzuweisen, kann dieser Versuch mit Vortheil benutzt werden, indem man vergleichsweise auf zwei neben einander stehende Schalen, die eine mit heissem, die andere mit kaltem Wasser gefüllt, das Natrium auf das heisse und das Kalium auf das kalte Wasser legt, so dass nun beide Metalle mit ihren eigenthümlichen Farben brennen. (*Journ. für pr. Chem. XXIII. p.* 510.)

Verhalten der wasserfreien Schwefelsäure zu einigen brennbaren Körpern, nach Vogel jun.

Es ist schon früher beobachtet worden, dass sich der Phosphor in wasserfreier Schwefelsäure von selbst entzündet und dass dadurch Schwefel aus der Säure abgeschieden wird. Bringt man aber ein kleines Stück Phosphor in eine grössere Quantität Säure, so setzt sich der Schwefel nicht gleich als gelbes Pulver, sondern es entsteht eine blaue Verbindung des Schwefels mit der Schwefelsäure, wie es scheint dieselbe, welche wahrgenommen wird, wenn man Schwefelblumen in die wasserfreie Säure bringt. Der durch den Phosphor abgeschiedene Schwefel verbindet sich nämlich mit der im Ueberschusse vorhandenen, noch unzersetzten wasserfreien Schwefelsäure zu der bekannten blauen Säure. Obgleich hier ein Theil der Schwefelsäure total zersetzt wird, so bildet sich dennoch eine Portion schwefligsauren Gases, welches durch den Geruch nicht zu verkennen ist. Setzt man noch mehr Phosphor hinzu, so verschwindet die blaue Verbindung und der abgeschiedene Schwefel setzt sich an den Wänden an. Behandelt man den Rückstand der Verbrennung mit Wasser, so befindet sich in der Auflösung Phosphorsäure und Schwefelsäure. Der unlösliche Rückstand ist Schwefel mit Phosphor und rothem Phosphoroxyd.

Da nach den Versuchen von Wach das Jod mit der wasserfreien Schwefelsäure eine eigenthümliche Verbindung eingeht, so vermuthete der Verf., dass das Brom in demselben Falle sein werde. Bringt man einige

Tropfen Brom in wasserfreie Schwefelsäure, so verwandelt es sich schnell in Dämpfe, welche sich nach einigen Stunden wieder in dunkelbraunen Tropfen ansammeln. Das Brom scheint aber dabei keine dem Jod analoge Veränderung zu erleiden, denn beim Zutritte der Luft entweicht die wasserfreie Schwefelsäure in weissen Dämpfen und das Brom bleibt rein zurück.

Kreosot, mit wasserfreier Schwefelsäure in Berührung gebracht, wird augenblicklich zersetzt. Die Kohle wird frei und legt sich als feines Pulver an den Wänden des Glases an.

Das Eupion wird durch Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure eben so wie das Kreosot zersetzt, nur geht die Zersetzung nicht so schnell vor sich, sondern es dauert einige Stunden, bis die Kohle vollständig ausgeschieden ist. *(Journ. für prakt. Chem. XXIII. p.* 510—512.)

Verhalten des bromsauren Kali's beim Schmelzen, nach J. Fritzsche.

Als der Verf. bereits vor längerer Zeit bromsaures Kali in der Absicht erhitzte, sein Verhalten beim Schmelzen mit dem des chlorsauren zu vergleichen, beobachtete er ein lebhaftes Verknistern des angewendeten Salzes und fand bald, dass diese Erscheinung nicht durch Decrepitationswasser allein bedingt war.

Das Salz war aus einer kalt gesättigten Auflösung durch freiwilliges Verdampfen bei der gewöhnlichen Temperatur im Winter in einem Zimmer erhalten. Es zeigte ein so heftiges Verknistern, dass bei dem ersten Versuche, welchen man in einer engen, etwa einen Zoll hoch mit dem Salze angefüllten Glasröhre vornahm, eine kleine Explosion entstand, durch welche ein grosser Theil des Salzes mit einem kleinen Knalle aus dem Gefässe geschleudert wurde. Bei vorsichtigerem, allmäligem Erhitzen ergab sich, dass Anfangs, zwischen 100 und 150°, eine kleine Menge Wasser ausgetrieben wurde, unter Decrepitationserscheinungen, welche jedoch bei weitem nicht so heftig waren, als diejenigen, welche erst dann begannen, als ein in das erhitzte Salz gehaltenes Thermometer 260—280° zeigte; es zersprangen bei dieser letzteren Temperatur die Krystalle unter lebhaftem Geräusche, und wurden dabei mit grosser Kraft gegen die Wände des Gefässes geschleudert. Als bei fortgesetztem Erkalten auf dieser Temperatur kein weiteres Verknistern mehr statt fand, war der grösste Theil des Salzes in ein Pulver verwandelt, welchem nur noch einzelne grössere Bruchstücke von Krystallen beigemengt waren; dabei hatte das vorher farblose Salz nicht selten eine gelbliche Farbe angenommen.

Die mikroskopische Untersuchung des erhaltenen Pulvers zeigte dasselbe

aus formlosen Bruchstücken bestehend, welche keineswegs ebene Flächen hatten, sondern auf ihrer Oberfläche wie zerfressen aussahen, und auch bis in ihr Inneres vielfach zerklüftet zu sein schienen. Wenn sie vor dem Verknistern durchsichtig waren, so waren sie nach demselben um so undurchsichtiger, je vollständiger sie der erhöhten Temp. ausgesetzt gewesen waren.

Als man so beschaffenes verknistertes bromsaures Kali auf dem Objectträger des Mikroskopes mit Wasser befeuchtete und durch das Mikroskop (bei 200maliger Linearvergrösserung) betrachtete, gewahrte man ein interessantes Phänomen, welches die Vermuthung, dass mit dem Salze eine moleculare Veränderung vorgegangen sein müsse, vollkommen rechtfertigte. Jedes Stäubchen des verknisterten Salzes zeigte eine heftige Gasentwickelung, welche von allen Theilen seiner Oberfläche ausging. Noch ehe alles Salz verschwunden war, hörte die Gasentwickelung auf, begann jedoch von Neuem wieder mit gleicher Heftigkeit, als wieder frisches Wasser zugesetzt wurde, und weitere Versuche darüber ergaben, dass eine gesättigte Lösung des Salzes, welche sich bei solchen mikroskopischen Versuchen bald bildet, der Gasentwickelung gerade dadurch eine Grenze setzt, dass sie nichts mehr von dem Salze auflösen kann, dass folglich die Gasentwickelung nur in Folge der Auflösung erfolgt. Das sich entwickelnde Gas war Sauerstoffgas.

Legt man eine kleine Menge des verknisterten Salzes zwischen zwei Glasplatten in Alkohol, durch welchen die Gasentwickelung nicht hervorgerufen wird, und entfernt auf diese Weise alle mechanisch anhängende atmosphärische Luft, so erkennt man dann bei der mikroskopischen Betrachtung, dass das Salz keine oder wenigstens nur eine im Verhältnisse zur Gasentwickelung sehr unbedeutende Menge atmosphärischer Luft eingeschlossen enthalten kann. Giebt man aber nun den Glasplatten eine etwas geneigte Lage, und lässt den Alkohol durch ein paar Tropfen Wasser verdrängen, so sieht man von jedem Körnchen des Salzes in dem Augenblicke die Gasentwickelung beginnen, wo es vom Wasser berührt wird.

Bei den Versuchen zur Ausmittelung der Natur des sich entwickelnden Gases ergab sich zuvörderst, dass die Menge des Gases keineswegs so gross ist, als sie unter dem Mikroskope erscheint, oder dass es wenigstens schwer hält, auch nur einige Cubikcentimeter des Gases zu erhalten und aufzusammeln. Dies rührt zum grossen Theile daher, dass das Gas sich in der Flüssigkeit wieder auflöst, oder wohl richtiger, dass es von dem darin aufgelösten Salze wieder absorbirt und chemisch gebunden wird.

Der Verf. fand ferner, dass die Gasentwickelung reichlicher ist, wenn man sich statt kalten Wassers des heissen bedient, und mit Hülfe desselben kann man sie auch dem blossen Auge sehr leicht so anschaulich machen, dass man nicht nöthig hat, erst zum Mikroskope seine Zuflucht zu nehmen.

Man nimmt dazu ein zugeschmolzenes Glasrohr von ungefähr 1 Fuss Länge, und nachdem man darin Wasser bis nahe zum Sieden erhitzt hat, trägt man das verknisterte Salz ein. Jedes Körnchen lässt dann, während es in dem Wasser zu Boden fällt, einen Schweif von kleinen Gasblasen nach. Auch mit kaltem Wasser kann man auf diese Weise die Gasentwickelung beobachten, allein die Schweife sind dann nicht so lang und deutlich; erkennbar aber sind sie auch auf einer mit Wasser benetzten Glasplatte, wenn man dieselbe nach dem Aufstreuen des Salzes neigt, und entweder die Salzpartikeln oder die sich von ihnen entwickelnden Gasblasen von dem Strome fortführen lässt.

Eine zur Untersuchung hinreichende Menge Gas erhielt man auf die Weise, dass man in ein zugeschmolzenes Glasrohr durch einen Kork einen Trichter einsetzte, und beide mit Wasser gefüllt in ein mit heissem Wasser gefülltes Becherglas umstürzte; den Trichter seitwärts haltend trug man nun in das Wasser das verknisterte Salz ein, und hielt dann schnell den Trichter über die Stelle, aus welcher die Gasblasen in die Höhe stiegen, wodurch sie sich in dem Glasrohre ansammelten. Man muss dabei eine grössere Menge Salz auf einmal eintragen, und erhält dann mehr Gas, als wenn man dieselbe Menge nach und nach in kleinen Portionen einträgt; auch auf diese Weise aber erhält man aus mehr als einer halben Unze Salz nur 3 bis 4 Cubikcentimeter Gas.

Es scheint aus dem Ganzen klar hervorzugehen, dass wir es hier mit einer durch die Wärme bewirkten Metamorphose zu thun haben. Das verknisterte Salz kann kein bromsaures Kali mehr sein, denn dieses entwickelt bei seiner Auflösung in Wasser kein Sauerstoffgas; da es nun aber, wie Versuche ausweisen, beim Verknistern auch keinen Sauerstoff abgegeben hat, so haben sich wahrscheinlich seine Sauerstoffatome getheilt, und es ist in bromigsaures und in überbromsaures Kali zerfallen. Das letztere kann wahrscheinlich in wässrigem Zustande nicht bestehen, es zerfällt daher beim Uebergiessen mit Wasser in sich auflösendes bromsaures Kali und sich gasförmig entwickelnden Sauerstoff, welchen das bromigsaure Salz mit Begierde aufnimmt; auf diese Weise wird daher das bromsaure Kali sogleich wieder restituirt, bis auf den verhältnissmässig sehr kleinen Theil natürlich, welcher der gasförmig weggegangenen Menge Sauerstoff entspricht, auch dieser aber wird an der Luft wieder zu bromsaurem Kali oxydirt.

In Uebereinstimmung mit dieser Erklärung ist folgender Versuch. Eine gewogene Menge des verknisterten Salzes, welche zuerst durch Erhitzen bis 107° getrocknet worden war, wurde unter den nöthigen Vorsichtsmassregeln, um jeden Verlust zu vermeiden, verknistert. 0,370 Grm. hatten dabei nur 0,005 verloren, und zwar war wenigstens ein Theil dieser Menge Wasser

gewesen, welches sich deutlich durch Beschlagen der Wände zu erkennen gegeben hatte. Das gebildete Pulver wurde nun in demselben Gefässe mit Wasser übergossen, und nach beendigter Gasentwickelung, welche nicht unbedeutend war, die erhaltene Lösung in demselben Gefässe durch Darüberleiten trockner Luft im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Der bei 100° getrocknete Rückstand wog 0,368 Grm. und hatte also nur 0,002 verloren, gab beim weiteren Erhitzen keinen Wassergehalt zu erkennen, und lieferte beim Schmelzen, ohne dass es vorher verknisterte, eine dem Gehalte des bromsauren Kali entsprechende Menge Bromkalium.

Dieser Versuch beweist, dass beim Verknistern nichts entweicht, was auf die Constitution des Salzes von Einfluss sein könnte, und da nun ferner, wie sich der Verf. durch Versuche hinreichend überzeugt hat, die Existenz einer niedrigeren Oxydationsstufe des Broms als die Bromsäure keinem Zweifel unterliegt*, auch gerade der Umstand, dass alle Versuche, eine Ueberbromsäure hervorzubringen, gescheitert sind, ebenfalls zu Gunsten der obigen Erklärung spricht, so vereinigt sich in der That alles, um diese Erklärung wahrscheinlich zu machen.

Die bis hierher mitgetheilten Versuche waren alle mit einer und derselben Menge bromsauren Kalis angestellt. Später machte der Verf. die Erfahrung, dass nicht alles bromsaure Kali die Eigenschaft, zu verknistern, wenigstens nicht in so hohem Grade besitzt.

Es ergab sich, dass, um ein stark verknisterndes und leicht sich metamorphosirendes Salz zu erhalten, zwei Bedingungen unerlässlich sind, und zwar, dass das Salz bei allmäliger freiwilliger Verdunstung krystallisire, und dass die Auflösung kein freies Alkali enthalte. Setzt man im Gegentheile einer Auflösung von bromsaurem Kali etwas freie Säure zu (man nahm Essigsäure oder Schwefelsäure), so erhält man beim freiwilligen Verdampfen ein in ziemlich grossen, wasserhellen Krystallen angeschossenes Salz, welches heftig verknistert, und darauf mit Wasser in der angegebenen Weise behandelt, reichlich Gas entwickelt.

Aus alkalischen oder heiss gesättigten Lösungen dagegen krystallisirtes, so wie ein aus einer kalt gesättigten Lösung durch starkes Erkälten

* Man kann sie sich, mit Kali verbunden, sehr leicht verschaffen, wenn man Brom vorsichtig in kalt gehaltene Kalilösung unter fortwährendem Umrühren einträgt. So lange noch Kali vorwaltet, erhält man dann kein bromsaures Kali, sondern eine citronengelbe Flüssigkeit, welche nicht nach freiem Brom riecht und sich kochen lässt, ohne Brom abzugeben. Alkohol verursacht darin ein starkes Aufbrausen, und benimmt ihr durch Bildung einer flüchtigen Verbindung Farbe und bleichendes Vermögen, verhält sich also gegen sie ganz so wie gegen Chlorkalk.

niedergefallenes Salz, und ebenfalls das beim unmittelbaren Zusammenbringen von Brom mit Kalilösung erhaltene, zeigen das Verknistern in auffallend geringerem Grade. Während man bei jenem die Verknisternng in einem Kolben über der Weingeistlampe unter fortwährendem Umschütteln so weit treiben kann, dass das Salz sich in feines Pulver verwandelt, und zwar ehe ein Theil desselben zu schmelzen anfängt, erreicht man diesen Punkt nicht mit dem unter letzteren Bedingungen erhaltenen Salze, von welchem immer ein Theil in halbgeschmolzenem Zustande an das Gefäss anbackt, ehe das Verknistern und die damit verbundene Metamorphose gehörig eintritt. In geringerem Grade, immer aber nur mehr äusserlich, ist jedoch auch dieses Salz dann metamorphosirt, und zwar, wie es scheint, nur deshalb nicht vollkommen, weil es einer höheren Temperatur zur Metamorphose bedarf. Davon überzeugt man sich, wenn man das Verknistern in einem Bade von kochendem Quecksilber vornimmt. Grosse Krystalle des stark verknisternden Salzes zerfallen dabei allmählig in kurzer Zeit vollständig zu feinem Pulver, während kleine Krystalle des schwach verknisternden Salzes oft kaum zu gröberem Pulver zerfallen, und stets eine auffallend geringere Gasentwickelung zeigen.

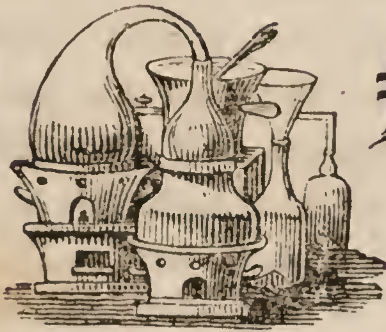
Dieses verschiedene Verhalten lässt sich vielleicht ebenfalls erklären, wenn man den Umstand zu Hülfe nimmt, dass bei der Metamorphose des stark verknisternden Salzes fast bis zuletzt noch Spuren von Wasser entweichen. Wenn bei diesem Entweichen auch nur eine mechanische Trennung statt findet, so könnte es doch wohl sein, dass das aus dem Innern der Krystalle entweichende Wasser den zwar noch im Zustande der Ruhe befindlichen, aber durch die Erhitzung bereits in Spannung versetzten Atomen des Salzes, einen Anstoss zur Umsetzung gäbe, welchen da, wo kein Wasser entweicht, erst die höhere Temperatur zu geben im Stande ist. *(Bull. de Pétersb. T. IX.)*

Kleinere Mittheilungen.

Verfälschte Seife. GEISELER hat in einer sehr wohlfeilen weissen Seife von schönem Ansehen, die sich jedoch nur in heissem Wasser völlig löste und beim Erkalten dann gallertartig erstarrte, in Weingeist ebenfalls nur mit Hinterlassung eines durch heisses Wasser gelatinirenden Rückstandes auflöslich war, nur 33 p. c. reine Seife, dagegen 51 p. c. thierische Gallerte, 9,5 p. c. Kochsalz, 2,8 p. c. kohlensaures Natron, 1,25 p. c. schwefels. Natron und ungefähr 2 p. c. andere Salze gefunden. *(Arch. der Pharm. XXV. p.* 293 — 299.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



9. October 1841. №. 43.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Fontan über die Mineralwässer der Pyrenäen.

Fontan theilt die Schwefelwässer der Pyrenäen in zwei Gruppen: in natürliche und zufällige Schwefelquellen. Zu der ersten Gruppe gehören diejenigen Wässer, die auf ihrem ganzen Lauf den Schwefelcharakter besitzen; zu der zweiten aber diejenigen, welche ursprünglich salzig sind, und den Schwefelcharakter nur erhalten, wenn sie während ihres Laufs organische Substanzen aufnehmen, die fähig sind, einen Theil der Sulfate zu zersetzen. Die meisten Wässer der Pyrenäen gehören zu der ersten Klasse, zu der letztern nur zwei bis drei.

Die natürlichen Schwefelwässer haben folgende Charaktere: 1) Die meisten sind durchsichtig, farblos und behalten ihre Durchsichtigkeit, andere sind grünlichgelb und werden an der Luft weiss getrübt. 2) Alle haben einen eigenthümlichen Geruch nach frisch gekochten Eiern, wenn sie wenig Schwefel enthalten, wenn sie aber viel Schwefel enthalten und sehr warm sind, wie zu Bareges und Bagneres de Bouchon, auch nach Schwefelwasserstoff. 3) Alle, die aus der Tiefe zu Tage kommen, entwickeln Gas. 4) Durch Kochen geben alle eine gewisse Menge Gas aus, auf welche Art sie auch zu Tage kommen mögen. 5) Alle enthalten eine organische stickstoffige Substanz. 6) Die meisten lassen zwei organische Substanzen erkennen, von denen die eine organisirt ist, eine Conferrenbildung, die andere aber keine Spur von Organisation zeigt.

Ueber die Schwefelverbindung der Pyrenäenwässer haben bekanntlich Anglada, Orfila, Longchamp u. a. verschiedene Meinungen aufgestellt, man hat sie für Schwefelnatrium oder für Schwefelwasserstoffnatron gehalten, Fontan hält sie für ein Sulfhydrat des Schwefelnatriums, und es erklären sich daraus viele Erscheinungen, die bisher nicht wohl sich erklären liessen. Hat die Luft einen beschränkten Zutritt, so wird blos der Schwefelwasserstoff zersetzt, ist der Luftzutritt ungehindert, so oxydirt sich auch ein Theil der Schwefelsäure und wird zu Hyposulfid, während ein anderer Theil zu einer höheren Schwefelungsstufe übergeht. Darin liegt es, dass die Sulfhydrate, obgleich für sich farblos, an der Luft sogleich gelb werden; andererseits weiss man, dass die Bi-, Tri- und Pentasulfüre des Natriums an der Luft sich trüben und Schwefel absetzen, welcher in so feinzertheiltem Zustande durch ein Alkalihydrosulfat leicht wieder aufgelöst wird.

Das Schwefelnatrium-Sulfhydrat existirt in diesen Wässern im Zustande einer sehr verdünnten Auflösung, an der Luft bildet sich nun durch Oxydation des Schwefels wie des Natriums unterschwefligsaures Natron, ohne Trübung. Die Kohlensäure der Luft aber bemächtigt sich eines Theils des Natrons, und bildet damit kohlensaures Natron, und da der Schwefelwasserstoff keine Base findet, mit der er sich verbinden kann, so entweicht er unter Verbreitung seines bekannten Geruchs, den man auch bei den Quellen bemerkt, denn das Sulfhydrat selbst ist geruchlos.

Kömmt das Schwefelwasser in ein Reservoir, welches nur zum Theil davon angefüllt ist, so wirft sich der Sauerstoff der in nicht hinreichender Menge vorhandenen Luft zuerst auf den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs, und es wird Schwefel abgeschieden, der sich mit dem noch existirenden Sulfür zu einem Polysulfür verbindet, und das zuvor farblose Wasser erscheint nun grünlichgelb. Kömmt das Wasser jetzt mit der Atmosphäre frei in Berührung, so wirkt der Sauerstoff auf alle Elemente zugleich; er bildet mit dem Natrium Natron, mit einigen Atomen Schwefel Unterschwefligsäure, es entsteht unterschwefligsaures Natron, während die Kohlensäure mit einem andern Theil Natron sich verbindet. Da aber in dem grünlichgelb gefärbten Wasser, wie eben bemerkt, ein Atom Schwefel in Ueberschuss vorhanden ist, so wird dieser als ein feines weisses Pulver gefällt, und giebt dem W. das milchigte Ansehen. Nach Absetzen des Niederschlags ist das Wasser wieder durchsichtig, weil das Hyposulfid farblos ist. Aus demselben Grunde trüben Säuren das Wasser nicht, wenn es farblos ist, aber sogleich, wenn es grünlichgelb erscheint.

Bei den Schwefelwässern muss man also die Färbung wie das Weisswerden vermeiden, in den Leitungskanälen muss es die Röhren ganz ausfüllen, und die Reservoirs müssen vor Zutritt der Luft möglichst geschützt sein.

Die organische Materie der Schwefelwässer ist Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen, auch FONTAN hat sich sehr damit beschäftigt. Er nimmt an, dass in diesen Wässern eine Materie aufgelöst enthalten ist, während zwei andere vorkommen, die man auf ihrem Lauf oder in den Bassins findet, und dass, wenn die eine derselben, die amorphe gelatinöse Substanz, als ein Absatz der in Auflösung befindlichen zu betrachten ist, die andere, in filamentösen Formen erscheinende, nicht denselben Ursprung habe. Für die gelatinöse Substanz behält F. den Namen Baregin bei, die filamentöse nennt er Sulfurair.

FONTAN bemüht sich zu zeigen, dass die in Auflösung befindliche organisirte Materie nicht das Resultat zersetzter Conferven oder anderer im Innern der Erde lebender stickstoffhaltiger organisirter Materien ist; er zeigt im Gegentheil, dass die Conferve, die sich in den Schwefelwässern entwickelt, nur bei Berührung mit der Luft sich bildet, und nur in Wässern, deren Temp. unter 55 — 60° C. ist.

Die gelatinöse Substanz, die man immer am Boden und an den Wänden der Reservoirs findet, worin das Wasser längere oder kürzere Zeit steht, zeigt unter dem Mikroskop nie eine Spur von Organisation, wenn sie auch in Plättchen oder Röhren sich darstellt; sie hat viel Aehnlichkeit im Ansehen mit der Glasfeuchtigkeit des Auges. FONTAN hält sie, wie bemerkt, für einen blossen Absatz, gebildet durch die Aggregation der aufgelösten Materie, während SEGUIER u. a. der Zersetzung der filamentösen Materie sie zuschreiben.

Die aufgelöste Materie kömmt in allen Wässern der Pyrenäen vor, welche Temp. sie auch haben mögen, aber nicht so die filamentöse, das Sulfurair; zur Bildung dieser Substanz ist eine mittlere Temp. nothwendig. In einem Schwefelwasser von 65° Temp. z. B., das keine Spur Sulfurair enthält, kann man bald die Bildung dieser Substanz bewirken, wenn man das Wasser durch Zumischen von kaltem Wasser zwischen 15 und 40° hervorbringt. Zur Bildung des Sulfurairs sind überhaupt als wesentliche Bedingungen zu betrachten: 1) eine Temperatur unter 50°, 2) die Gegenwart eines schwefelhaltigen Princips, 3) eine aufgelöste stickstoffige Materie, 4) der Zutritt der Luft.

Das Sulfurair, welches nach einigen seiner Charaktere leicht mit den Oscillarien, Nostocs und Anabäinen verwechselt wird, unterscheidet sich davon doch in einiger Hinsicht. Es besteht aus weissen dünnen Fäden von verschiedener Länge, um ein Fragment der amorphen gelatinösen Materie gruppirt, und zwar in mannichfacher Form, die unter dem Mikroskop stets dieselbe innere Beschaffenheit zeigen. Sie bestehen nämlich aus einer einfachen durchsichtigen continuirlichen cylindrischen Röhre, die an dem freien Ende

zugerundet, und die im Innern mit Kügelchen oder runden Eichen angefüllt ist, die in der ganzen Länge der Röhre dieselbe Dicke haben, nur wegen der konischen Form am Ende der Röhre scheinen die Kügelchen daselbst etwas kleiner als die andern zu sein. *(Arch. der Pharm. XXVI. nach der franz. Thése des Verf.)*

Analyse der Thermen von Hammam Berda und Hammam Mes Kutin bei Constantine, von Tripier.

Das Wasser der zuerst genannten Therme hat eine Temperatur von 29,3° C. Es enthält in 1 Liter:

Chlornatrium	0,02155 Grm.
Chlormagnium	0,01899
schwefelsaures Natron	0,05254
schwefelsaure Bittererde	0,00733
schwefelsauren Kalk	0,02000
kohlensauren Kalk	0,20000
kohlensaure Magnesia	0,03725
kohlensauren Strontian } kohlensaures Eisenoxydul }	Spuren
Kieselerde	0,01000
azotisirte organische Materie	0,02000
	0,38766

Ueberdem erhält das Wasser $\frac{1}{3}$ seines Volums freier Kohlensäure.

Das Gas, welches aus und neben den Quellen zu Tage strömt, besteht aus:

Stickstoff	86 Vol.
Kohlensäure	12 „
Sauerstoff	2 „
	100

Die organische Substanz, welche man durch Verdunsten des Wassers erhält, löst sich zum grössten Theil in Wasser und Alkohol auf. Beim Verdampfen dieser Auflösung bleibt sie als ein glänzender eiweissartiger Ueberzug zurück, der sich aber in seinen vorigen Auflösungsmitteln wieder auflöst. An Kali tritt sie nach längerer Zeit etwas Schwefel ab.

Hammam Mes Kutin. Ehe man zu den etwas hoch gelegenen Hauptquellen gelangt, wird man durch das Geräusch eines gleichsam stürmisch kochenden Wassers zu einem kleinen Bassin gezogen, welches mit einem schäumenden Wasser gefüllt ist und keinen Abfluss zu haben scheint. Dieses bietet das Schauspiel intermittirender gasiger Eruptionen dar; die active

Periode dauert ungefähr 10 Minuten, die der folgenden Ruhe kaum 1 — 2 Minuten. Dieses Wasser, dessen Volum sich weder zu vermehren noch zu verringern scheint, besitzt während der Zeit, wo die Quelle in Ruhe ist, 52° C. Temperatur; während der gasigen Emissionen ist die Temperatur merklich höher. Sie enthält mehr Schwefelwasserstoff als die benachbarten wärmeren Quellen, und wird vielleicht durch die Condensation der Dämpfe, welche die Gase mitführen, ernährt.

Die Hauptquellen haben schon von den frühesten Zeiten die Aufmerksamkeit der Reisenden auf sich gezogen. Am 17. März 1839 bei schönem Wetter und einer Temp. der Atmosphäre von 20° zeigte ein Thermometer, welches in kochendem Wasser zu Algier auf 100°, und in kochendem destillirten Wasser an Ort und Stelle der Quellen auf 99°,5 C., in dem kochenden Mineralwasser auf 100° C. stand, in den verschiedenen Quellen constant 95° C.

Die quantitative Analyse des Wassers dieser Thermen gab folgende Resultate in 1 Liter:

Chlornatrium	0,41560 Grm.
Chlormagnium	0,07864
Chlorkalium	0,01839
Chlorcalcium	0,01685
schwefelsauren Kalk	0,38086
schwefelsaures Natron	0,17653
schwefelsaure Magnesia	0,00763
kohlensauren Kalk	0,25722
kohlensaure Magnesia	0,04235
kohlensauren Strontian	0,00150
Arsenik (im metall. Zustande bestimmt)	0,00050 *
Kieselerde	0,07000
organische Materie	0,06000
Fluorverbindungen, kohlensaures Eisenoxydul	Spuren
	1,52007

Das Gas, welches die Quellen ausgeben, besteht aus:

Kohlensäure	97,00 Vol.
Schwefelwasserstoff	0,50 „
Stickstoff	2,50 „
	100.

* Von HENRY und CHEVALLIER in den Absätzen durchaus nicht aufgefunden, daher sehr zweifelhaft.

Mit Erstaunen sieht man am Grunde des Wasserfalls, wo das Thermalwasser in einen Bach sich ergiesst und ein natürliches Bassin sich gebildet hat, auf dem Boden dieses letztern Fische herumschwimmen. Die untere Schicht dieses Wassers zeigt hier 40° C., während die obere 56° C. hat. In dieser so heissen untern Schicht können also diese Fische (Barben) leben. Auch Lorbeerbäume und Dattelbäume entwickeln sich zu einer kräftigen Vegetation am Ufer des Bachs, dessen Wasser 45 — 48° Temp. besitzt. *(Arch. der Pharm. XXVI. p.* 327 — 330.)

Untersuchungen über Anisöl und Fenchelöl, von Cahours.

1) Anisölstearopten, nach wiederholten Analysen völlig identisch mit dem Stearopten des Fenchelöls und des Sternanisöls. Um es darzustellen, presst man das rohe Anisöl des Handels (welches $\frac{4}{5}$ Stearopten enthält) zwischen Fliesspapier aus, bis dieses nicht mehr befleckt wird, löst den Rückstand in Alkohol von 0,85 und krystallisirt 2 — 3 mal um. — Man erhält so eine in weissen, stark glänzenden Blättchen krystallisirende Substanz, von einem spec. Gewicht beinahe = 1, schwächerem und angenehmerem Anisgeruch als das rohe Oel. Sie ist sehr zerreiblich, schmilzt bei + 18°, kocht bei 222° und verflüchtigt sich ohne sehr sichtbare Veränderung, doch wird sie gelb und die Bestimmungen des spec. Gewichts der Dämpfe sind unbrauchbar. Im festen Zustande verändert sich das Stearopten an der Luft nicht, bei längerem Schmelzen aber wird es unkrystallisirbar und verharzt sich. Chlor und Brom wirken sehr energisch ein und geben durch Substitution neue Körper. Flüssige Alkalien wirken unter allen Umständen nicht ein; trocknes Kalihydrat, nach der Methode von Dumas angewendet, bewirkt in der Hitze die Bildung einer eigenthümlichen Säure, die der Verf. noch nicht weiter untersuchen konnte. — Schwefelsäure und Phosphorsäure verwandeln das Stearopten in einen isomeren Körper. Chromsäure und besonders Salpetersäure geben interessante Oxydationsprodukte. Die Elementaranalysen führen, mit Benutzung des neuen Kohlenstoffatomgewichts, zu derselben einfachen Formel, welche für das Kümmelöl gilt, nämlich $C_{20} H_{24} O_2$. Die Bestimmungen über das spec. Gew. des Dampfes, obgleich untereinander ziemlich übereinstimmend, liessen sich damit nicht vereinigen und der Verf. sah daher ganz davon ab:

C	81,08	80,91	80,82	80,98	81,03	20	= 1500	81,08
H	8,00	8,08	8,36	8,15	8,02	24	= 150	8,10
O	10,92	11,01	10,82	10,87	10,95	2	= 200	10,82
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00		1850	100,00

Die durch Absorption von Salzsäuregas sich bildende Verbindung enthielt in zwei Versuchen 19,8 und 19,86 p. c. Salzsäure, woraus 1843,5 — 1836,4 für das Atomgewicht des Stearoptens folgt.

Bromanisal. Giesst man etwas Brom auf Anisölstearopten, so bewirkt jeder Tropfen eine bedeutende Erhitzung; die Farbe des Broms verschwindet, es entwickeln sich reichliche Dämpfe von Bromwasserstoff. Man fügt einen kleinen Bromüberschuss zu und lässt stehen. Die Masse wird fest; durch wenig Aether zieht man ein bromhaltiges Oel aus, löst den Rückstand in kochendem Aether und reinigt die Verbindung durch wiederholte Krystallisation und Auspressung zwischen Fliesspapier. — Das Produkt bildet farblose, glänzende, geruchlose, zwischen den Zähnen knirschende, in Wasser unlösliche, in Alkohol wenig, in Aether besser lösliche, bereits wenig über 100° sich verändernde Krystalle, welche bei der Destillation sich vollständig unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure zersetzen, von Bromüberschuss nicht afficirt werden. Die Substanz besteht aus:

C	31,79	31,28	31,50	20 =	1500,0	31,60
H	2,70	2,64	2,65	18 =	112,5	2,40
Br				6 =	2934,0	61,80
O				2 =	200,0	4,20
					4746,6	100,00

Die Einwirkung des Chlors auf Anisölstearopten ist weit weniger einfach. Trocknes Chlorgas wird schnell absorbirt unter Erhitzung und Salzsäureentwicklung; die Produkte enthalten aber um so mehr Chlor, je länger die Einwirkung gedauert hat; sie sind bei gewöhnlicher Temperatur zähe und halbflüssig und tragen keineswegs den Stempel der Reinheit. Ein einziges Mal wurde eine dem Bromanisal entsprechende Verbindung erhalten; sie war farblos, syrupsdick, zersetzte sich bei der Destillation vollständig unter Entwicklung von Salzsäure und Hinterlassung von Kohle; sie besteht aus:

C	47,82	47,62	20 =	1500,0	47,76
H	3,70	3,62	18 =	112,5	3,58
Cl	41,92		6 =	1327,8	42,28
O			2 =	200,0	6,38
				3140,3	100,00

Durch weitere Einwirkung des Chlors mit Anwendung von Wärme erhält man eine chlorreichere, sonst in ihren Eigenschaften der vorigen ganz ähnliche Verbindung:

C	39,93	20	= 1500,0	39,63
H	2,75	15	= 93,8	2,47
Cl	52,14	9	= 1991,7	52,61
O		2	= 200,0	5,29
			3785,5	100,00

Diese Verbindung scheint von Chlor nicht weiter angegriffen zu werden; indessen ist wohl kaum zu zweifeln, dass man im directen Sonnenlichte die Verdrängung des Wasserstoffs noch weiter wird treiben können.

Anisoin. Wenn man Anisölstearopten mit kleinen Mengen concentr. Schwefelsäure schüttelt, so erhitzt es sich stark und färbt sich blutroth. Bei vorsichtigem Verfahren und gehöriger Abkühlung entwickelt sich dabei keine schweflige Säure. — In seinem 3—4 fachen Gewichte conc. Schwefelsäure löst sich das Stearopten ganz auf; lässt man 24 Stunden stehen und setzt dann Wasser zu, so scheidet sich ein Oel oben ab, während die Flüssigkeit jedenfalls eine der Weinschwefelsäure analoge Verbindung aufgelöst hält. Diese Anisschwefelsäure giebt mit Baryt und Kalk gummiartige, nicht weiter untersuchte Salze. — Nimmt man nur $1\frac{1}{2}$ Th. Säure auf 1 Th. Stearopten, so wird letzteres ganz in eine harzige Substanz verwandelt, die man durch Kochen mit Wasser nicht vollständig von Schwefelsäure befreien kann; durch Destillation zersetzt sie sich grösstentheils; nur wenig geht unverändert über, das Meiste verwandelt sich in ein schweres, aromatisches Oel. — Das unverändert Destillirte ist fest, weiss, geruchlos, über 100° schmelzbar, schwerer als Wasser, in Wasser gar nicht, in Alkohol kaum, in Aether und äth. Oelen besser, in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe löslich. Aus der äth. Lösung krystallisirt die Substanz in kleinen Nadeln. Sie ist brennbar, wie Harze, und zum Theil flüchtig. Auch Phosphorsäure und nach der Beobachtung von Gerhardt Zinnchlorid und Antimonchlorür bewirken die Bildung dieser Substanz aus dem Anisölstearopten. Die Zusammensetzung des Anisoins ist dieselbe, wie die des Anisölstearoptens:

C	80,87	80,94	81,09	20	= 1500	81,08
H	8,15	8,03	8,09	24	= 150	8,10
O	10,98	11,03	10,82	2	= 200	10,82
	100,00	100,00	100,00		1850	100,00

Es scheint sich hierbei zuerst eine Verbindung SO_3, $C_{20}\ H_{22}\ O + H_2\ O$ zu bilden, welche durch Wasser wieder in ihre Bestandtheile zerfällt, so dass das Anisoin als $C_{20}\ H_{22}\ O,\ H_2\ O$ zu betrachten wäre.

Anissäure. Salpetersäure wirkt je nach ihrer Concentration verschieden auf das Anisölstearopten. Nimmt man Säure, die stärker ist als 36°, so ist die Reaction sehr lebhaft, bei Erwärmung entwickeln sich rothe Dämpfe und man erhält (jedoch nicht immer) eine gelbe harzartige Substanz (Nitra-

nisid). Wendet man dagegen Säure von 34 — 36° an, so verwandelt sich das Stearopten in ein schweres, röthliches, durch Destillation zersetzbares Oel, welches bei weiterer Einwirkung der Säure wieder verschwindet. Setzt man dann Wasser zu, so fällt eine gelbe, stickstoffhaltige Säure (Nitranissäure) in Flocken nieder. — Nimmt man Säure von nur 23 — 24°, so ist die Einwirkung ruhiger, es bildet sich Nitranisid und daneben die stickstofffreie, in Nadeln krystallisirbare Anissäure. Man reinigt letztere durch Abwaschen mit kaltem Wasser, Auflösen in Ammoniak, öfteres Umkrystallisiren des Ammoniaksalzes, Fällen durch Bleizucker, Zersetzen des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff, Krystallisation und Sublimation.

Die reine Anissäure bildet lange, farb- und geruchlose, stark glänzende Nadeln, ist in kaltem Wasser kaum, in kochendem Wasser gut, in Alkohol und Aether sehr gut löslich, ohne Zersetzung sublimirbar. Mit Alkalien und Erden giebt sie krystallisirbare Salze; das Blei- und das Silbersalz sind schwerlöslich, weiss, setzen sich aber aus kochendem Wasser in perlmutterglänzenden Schüppchen ab; Eisenoxydsalze werden durch die Säure gefällt, Eisenoxydulsalze nicht. Die Analogie mit Benzoësäure und Zimmtsäure ist also sehr gross. Die krystallisirte Säure besteht aus:

C	63,52	63,40	63,37	63,53	16 =	1200,0	63,57
H	4,70	4,74	4,75	4,65	14 =	87,5	4,64
O	31,78	31,86	31,88	31,82	6 =	600,0	31,79
	100,00	100,00	100,00	100,00		1887,5	100,00

Bei der Verbindung mit Silberoxyd wird 1 At. Wasser abgegeben; das bei 120° getrocknete Silbersalz enthielt 44,83; 44,74; 44,88 p. c. Silberoxyd (mittleres Atomgewicht für die Säure 1786,39; die Rechnung nach der Formel $C_{16}H_{12}O_5$ giebt 1775). Die Elementaranalyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

C	36,99	37,09	36,95	37,13	16 =	1200,0	37,19
H	2,36	2,37	2,39	2,37	12 =	75,0	2,32
O	15,94	15,84	15,95	15,79	5 =	500,0	15,51
AgO	44,71	44,71	44,71	44,71	1 =	1451,6	44,98
	100,00	100,00	100,00	100,00		3226,6	100,00

Das bei 120° getrocknete Bleisalz enthält 36,43 C und 2,77 H, hält also noch 1 At. Wasser zurück, denn die Formel $C_{16}H_{12}O_5$, PbO, aq verlangt 36,56 C und 2,67 H.

Den Anissäureäther erhält man leicht, wenn man Anissäure im 5 — 6fachen Gewichte absoluten Alkohols auflöst und bei 60 — 80° einen Strom Salzsäuregas hineinleitet, bis kein Gas mehr absorbirt wird. Es geht dabei ein Gemenge von Alkohol und Salzsäureäther über. Wechselt man dann die

Vorlage und destillirt zur Trockne, so erhält man eine alkoholische Flüssigkeit, aus welcher Wasserzusatz ein schweres Oel abscheidet. Dieses wäscht man mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron, dann mehrmals mit reinem heissen Wasser, trocknet es über Chlorcalcium und rectificirt es über Bleioxyd im Ueberschuss. Der so erhaltene reine Aether besteht aus:

C	66,76	20 =	1500,0	67,03
H	6,28	22 =	137,5	6,15
O	26,96	6 =	600,0	26,82
	100,00		2237,5	100,00

Erhitzt man krystallisirte Anissäure mit Kalihydrat im Ueberschuss, so wird sie ebenfalls in Kohlensäure und einen flüchtigen Körper zerlegt; während aber bei der Benzoësäure und Cuminsäure alle 4 At. Sauerstoff als Kohlensäure fortgehen und ein Kohlenwasserstoff bleibt, werden hier nur 4 At. Sauerstoff als Kohlensäure eliminirt und 2 bleiben bei dem Kohlenwasserstoff; $C_{16}\ H_{14}\ O_6$ zerfällt also in $C_2\ O_4$ und $C_{14}\ H_{14}\ O_2$. Dieser letztere Körper, Anisol vom Verf. genannt, ist ein farbloses, aromatisch riechendes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches, über 150° kochendes Oel, welches mit Chlor und Brom krystallisirbare, unzersetzt flüchtige Verbindungen, mit Salpetersäure ebenfalls krystallinische Produkte, mit concentrirter Schwefelsäure eine zusammengesetzte Säure liefert. Es besteht aus:

C	77,99	78,39	14 =	1050,0	78,50
H	6,85	6,58	14 =	87,5	6,55
O	15,16	15,03	2 =	200,0	14,95
	100,00	100,00		1337,5	100,00

Nitranissäure. Die Bildung dieser Säure ist bereits oben angegeben worden. Man wäscht die gelben Flocken mit Wasser aus, löst sie in Ammoniak, lässt das Ammoniaksalz mehrmals krystallisiren, zersetzt es durch eine Säure und wäscht die abgeschiedene Nitranissäure mit Wasser aus. Sie bildet dann eine weisse, schwach gelbliche Substanz, ist in Wasser sehr wenig löslich, krystallisirt aber doch aus heissem Wasser in kleinen glänzenden Nadeln. In heissem Alkohol löst sie sich leicht, die Lösung erstarrt beim Erkalten. In der Hitze sublimirt sie z. Th. als gelblichweisses Pulver, z. Th. zersetzt sie sich unter Abscheidung von Kohle und erstickendem Geruche. Destillirt man sie mit Aetzbaryt, so kommt letzterer ins Erglühen, es entwickeln sich schwarze Dämpfe und Kohle wird abgeschieden. Die Säure bildet mit den Alkalien leichtlösliche, mit den Erden schwerlösliche, mit Blei- und Silberoxyd unlösliche Salze. — Sie besteht aus:

C	48,88	48,67	48,85	48,84	16	= 1200,0	48,93
H	3,08	3,15	3,11	3,07	12	= 75,0	3,05
N	7,27				2	= 177,0	7,22
O					10	= 1000,0	40,80
						2452,0	100,00

Das bei 120—125° im Vacuo getrocknete Silbersalz enthält 38,2 p.c. Silberoxyd (Atomgew. 2347) und die Säure darin 51,17 C, 2,89 H. Die wasserfreie Säure ist also = $C_{16}\ H_{10}\ N_2\ O_9$ und ihr Atomgewicht 2339,5.

Nitranisid nennt der Verf. das oben erwähnte gelbe Harz. Dasselbe ist in den verschiedenen Vehikeln unlöslich und daher schwer zu reinigen; es schmilzt bei circa 100°, zersetzt sich durch Destillation, wird durch Kochen mit conc. Kalilauge unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung einer ulminartigen schwarzen Säure (Melanissäure) aufgelöst. Es besteht aus:

C	52,09	52,26	51,61	53,54	20	= 1500,0	50,35
H	4,69	4,63	4,28	4,56	20	= 125,0	4,19
N	11,25				4	= 354,0	11,87
O					10	= 1000,0	33,59
						2979,0	100,00

Man kann es daher ansehen als Anisölstearopten, worin H_2 durch $2\ N_2\ O_4$ ersetzt sind.

2) Flüssiges Fenchelöl *(essence de fenouil amer).* Dieses Oel bestand aus zwei Theilen, einem weniger flüchtigen, dem Anisölstearopten gleich zusammengesetzten, und einem flüchtigeren, dem Terpentinöl polymerischen, sehr schwer zu reinigenden. Jenes ist noch bei — 10° flüssig, etwas leichter als Wasser, kocht bei 225°, giebt mit Salpetersäure dieselben Produkte wie Anisstearopten, mit Brom aber ein zähes, halbflüssiges, schwer zu reinigendes Produkt. Die Analyse dieses Oels ergab:

C	81,14	80,87	20	81,08
H	8,23	7,97	24	8,10
O	10,63	11,16	2	10,82
	100,00	100,00		100,00

Das flüchtigere Oel konnte noch nicht rein genug erhalten werden, um das spec. Gewicht des Dampfs bestimmen zu können. Auch enthielt es immer noch etwas Sauerstoff; die Analysen einer bei 190° kochenden Quantität gaben nämlich:

C	87,31	87,65	87,86
H	10,54	11,11	11,37
O	2,15	1,24	0,77
	100,00	100,00	100,00

Lässt man in dieses flüchtigere Oel einen Strom von Stickstoffoxyd langsam eintreten, so wird es dick, trübt sich und Alkohol von 0,8 fällt dann eine weisse Substanz, die man durch Waschen mit Alkohol reinigt. Sie ist fest, weiss, in feinen, seidenartigen Nadeln krystallisirt, wird schon bei 100° gelb und zersetzt sich weiterhin völlig; löst sich kaum in Alkohol von 0,8, etwas in absolutem Alkohol, besser in Aether, gut in Kalilauge. Aus letzterer Lösung wird sie durch Säuren unverändert wieder niedergeschlagen. Sie besteht aus:

C	55,32	55,49	15 =	1125,0	55,44
H	7,35	7,46	24 =	150,0	7,39
N	17,19		4 =	354,0	17,44
O			4 =	400,0	19,73
				2029,0	100,00

lässt sich also als Verbindung von Stickstoffoxyd mit einem dem Terpentinöl polymerischen Kohlenwasserstoffe ansehen. *(Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. II.* 1841. *Juill. p.* 274 — 308.)

Verhalten des Hesperidins zu Säuren und Alkalien, nach Jonas.

Das nach Widnmanns Verfahren dargestellte Hesperidin wird von conc. Schwefelsäure in der Kälte aufgelöst und durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Alkalien schlagen mit pomeranzengelber Farbe das Hesperidin aus dieser Auflösung nieder. Hesperidin mit Salzsäure gekocht, bleibt unverändert, wendet man dagegen in einer alkalischen Flüssigkeit gelöstes Hesperidin an, d. h. kocht man solche mit einem Ueberschuss von Salzsäure, so wird bei einem gewissen Concentrationsgrade das Hesperidin als ein salzsäurehaltiges orangegelbes Pulver ausgeschieden. Höchst concentrirte Essigsäure löst das Hesperidin bei erhöhter Temperatur vollkommen auf. Aus der gelbgrünlichen Auflösung wird es durch Weingeist in weissen warzenförmigen Krystallen präcipitirt, eine saure essigsaure Hesperidinverbindung von starkem pomeranzenbittern Geschmack. Hesperidin mit sehr verdünnter Salpetersäure gekocht, erzeugt unter energischer Reaction eine säuerliche Flüssigkeit von crocusgelber Farbe, die mit Alkalien gesättigt, unverändert bleibt. Zu ätzenden Alkalien zeigt das Hesperidin grosse Verwandtschaft. Ammoniak-Hesperidin von grüngelber Pomeranzenfarbe, erhalten durch Auflösung des Hesperidins in Ammoniakflüssigkeit, lässt nach der Verdunstung Hesperidin in gelber Farbe zurück. Hesperidinkali und Hesperidinnatron werden erhalten durch Auflösung des Hesperidins in ätzender Lauge jener Alkalien. Diese Verbindungen haben

eine tief dunkel-pomeranzenrothe Farbe, werden sie mit Wasser verdünnt, so scheidet sich ziegelrothes Hesperidin daraus ab. Unter Gegenwart von Weingeist ist diese interessante Färbung noch hervorstechender. Wird das Hesperidin mit Kalk und Wasser gekocht, so löst sich Kalkhesperidin, das durch Alkohol ausgefällt wird, in Wasser löslich von gelber Farbe. Wird die verdünnte Auflösung des Hesperidinkali's mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure gekocht, so lässt sie nach einiger Zeit einen weichharzähnlichen Körper von tief orangenrother Farbe zurück, der sich in Wasser, nicht in Weingeist, in conc. Schwefelsäure mit rosarother Farbe, in Salmiakgeist mit grünlichgelber und in ätzendem Kali mit tief rother Farbe löst. *(Arch. der Pharm. XXVII. p.* 186 — 188.)

Darstellung von schwefelsaurem Eisenoxydul, von Dr. Geiseler.

Wenn man, wie dies gewöhnlich geschieht, zur Bereitung des reinen schwefelsauren Eisenoxyduls 1 Th. Eisenfeile mit $1\frac{1}{2}$ Th. vorher mit der 8 — 10 fachen Menge Wassers verdünnter Schwefelsäure in einem Kolben oder sonstigen passenden Gefässe übergiesst, so tritt jedesmal unvermeidlich ein Zeitpunkt ein, zu welchem die Mischung stark aufschäumt, selbst unter Anwendung eines verhältnissmässig sehr grossen Gefässes übersteigt und zum Theil verloren geht, falls sie nicht in einem andern Gefässe aufgefangen wird. Dieser Uebelstand tritt auch dann ein, wenn man Eisen allmählig in die verdünnte Schwefelsäure einträgt und die Eintragung nicht in sehr kleinen Portionen vornimmt; ganz sicher wird demselben dagegen vorgebeugt dadurch, dass das Eisen zuerst mit dem zur Verdünnung der Schwefelsäure erforderlichen Wasser übergossen und dann nach und nach die Schwefelsäure in Quantitäten von einer bis zwei Unzen hinzugethan wird, mit der Vorsicht, dass nicht früher eine neue Menge Schwefelsäure zugesetzt wird, als bis die Wasserstoffgasentwicklung fast ganz aufgehört hat. Wenn das Eisen bis auf einen geringen Rückstand aufgelöst ist, kann man die Mischung dann erhitzen, ohne ein Uebersteigen derselben befürchten zu dürfen, und muss man die Erhitzung natürlich so lange fortsetzen, bis kein Wasserstoffgas mehr entweicht, vorausgesetzt, dass noch unaufgelöstes Eisen vorhanden ist.

Die hier angegebene Vorsicht hat der Verf. mit Benutzung der neuern Arbeiten von v. Bonsdorf und Berthemot mit dem nöthigen Verhalten zu Verhütung der Bildung von Eisenoxyd in folgender Methode combinirt.

200 Th. reine Eisenfeile werden in einem Glaskolben mit 2400 Th. Wasser übergossen und in dieses mit der oben angeführten Vorsicht nach und nach 300 Theile conc. Schwefelsäure gethan. Wenn nach dem Zusatz

der letzten Portion Säure die Wasserstoffgasentwicklung ganz aufgehört hat, wird das Gemisch in einen eisernen Kessel gegeben und in demselben unter anfänglich wieder eintretender, später aufhörender Gasentwicklung bis zum Krystallisationspunkte abgedampft, dann von dem unaufgelösten Eisen abgegossen und mit 15 Th. conc. Schwefelsäure vermischt, filtrirt und zur Krystallisation ruhig hingestellt Die von den gebildeten Krystallen abgegossene Flüssigkeit wird entweder in einem eisernen Kessel oder in einer porcellanenen oder gläsernen Abdampfschale unter Zusatz von etwas Eisenfeile wieder bis zum Krystallisationspunkte abgedampft, nach Vergleich ihrer Quantität mit der Quantität der zuerst zur Krystallisation beförderten Auflösung verhältnissmässig mit conc. Schwefelsäure vermischt und mit Krystallisiren, Abdampfen, Vermischen mit Schwefelsäure u. s. w. so lange fortgefahren, bis alles schwefelsaure Eisenoxydul in Krystallen abgesondert ist. Die Krystalle werden immer sogleich, nachdem sie von der Flüssigkeit getrennt sind, etwas zerdrückt, und, damit die in ihnen vielleicht eingeschlossen gewesene, freie Schwefelsäure enthaltende Mutterlauge sie nicht verunreinige und den Uebergang des Oxyduls in Oxyd nicht begünstige, mit Alkohol abgespült. Sie trocknen dann sehr schnell zwischen Fliesspapier, stellen ein blauweisses gröbliches krystallinisches Pulver dar und erhalten sich in einem verstopften Glase lange unverändert und ohne eine grüne Farbe anzunehmen. *(Arch. der Pharm. XXVII. p.* 193 — 195.)

Emplastrum Lithargyri camphoratum, nach Wackenroder.

Ein in Thüringen als Hausmittel übliches Pflaster hat der Verf. unter obigem Namen nach folgender Magistralformel dargestellt:

℞ *Litharyri subtilissime pulverati unc. duas*
Aceti crudi unc. sedecim

digere leni calore per horas duas. Liquori filtrato terendo admisce

Minii pulverati unc. sex

deinde adde

Olei olivarum unc. duodecim
Natri muriatici, in aquae destillatae
unc. duab. soluti, drachm. duas.

Coque, spatula lignea continuo agitando, in lebete cupree capaci ad consumtionem humoris et consistentiam cerati tenacis vel emplastri mollioris, cui ab igne remoto et jam refrigescenti sub continua agitatione admisce

Camphorae cum spiritu vini tritae unc. unam.
Emplastrum illico effunde in scatulas ligneas.

Das Pflaster besitzt eine hellbraune Farbe und starken Camphergeruch, lässt sich sehr leicht streichen und klebt eben so gut, als das *empl. Lithargyri simplex.* Nach völligem Erkalten widersteht es einigermassen dem Druck des Fingers. Beim Aufbewahren wird es etwas härter, verliert aber, selbst nach Jahr und Tag, weder seinen Camphergeruch, noch sein Vermögen zu haften.

Es liegt etwas Auffallendes in der Bildung dieses Pflasters. Fast in demselben Momente, wo das durch das Wasser veranlasste Prasseln beim Kochen aufhört, wird die Masse steif und gerinnt gleichsam. Sie darf alsdann nur noch einige Augenblicke auf dem Feuer gelassen werden, damit sie nicht allzu sehr erhitze. Die Vermuthung liegt nahe, dass man zur Hervorbringung der Bleipflaster überhaupt sich des basischen essigsauren Bleioxyds mit Vortheil werde bedienen können. Natürlich muss das aufgelöste Bleioxyd die Verseifung schneller bewirken, als das unlösliche Oxyd für sich. *(Arch. der Pharm. XXVII. p.* 228 — 230.)

Kleinere Mittheilungen.

Atomgewicht des Urans. Nach ARFVEDSON und BERZELIUS ist das Atomgewicht des Urans = 2711,3, wenn man die beiden Oxyde als U O und $U_2 O_3$ ansieht. PELIGOT hat das essigsaure Uranoxydul analysirt und unter Zugrundelegung des neuen Kohlenstoffatomgewichts Folgendes gefunden:

C	11,27	11,30	4 =	300,0	11,26
H } O }	21,60	21,16	10 = 62,5 5 = 500,0		21,09
U O	67,30	—	1 =	1800,0	67,65
	100,17			2662,5	100,00

Ist daher das essigsaure Uranoxyd = $C_4 H_6 O_3 + U O + 2$ aq, so ist das Atomgewicht des Urans = 1700, wenn man das Uranoxyd als U O ansieht; nach BERZELIUS würde das Salz = $U_2 O_3 + 3 (C_4 H_6 O_3$, 2 aq) sein, und man würde nach letzterer Formel 10,8 C, 21,4 H + O und 68,8 Uranoxyd erhalten müssen. — Das Uranoxydul hält P. für dem Kupferoxydul analog = $U_2 O$. Zwar stimmen ARFVEDSONS Angaben damit nicht, aber es ist wahrscheinlich, dass A. kein reines Uranoxydul untersuchte. *(Comptes rendus T. XII. p.* 735 — 738.)

Cellulostase nennt ROSSIGNOL eine Krankheit an Aepfeln, die denselben einen Moschusgeruch ertheilt und mit Bildung eines eigenthümlichen, entzündlichen, bei 109° kochenden ätherischen Oels (Maloil) begleitet ist. Das Oel besteht aus 63,15 C, 20,65 H, 15,15 O. — Nach PELOUZE ist es auch Cellulostase, die zuweilen in Rosinenkernen die Bildung eines flüchtigen Oeles, so wie in gelben Pflaumen die Erzeugung eines dem Bittermandelöl analogen Stoffes bedingt. *(Comptes rendus* 1841. *XII. p.* 312.)

Analyse des Mineralwassers zu Kreuznach, von Löwig. Der Verf. fand in 1000 Th. des Wassers, ausser einer nicht näher bestimmten Menge freier Kohlensäure 12,17086 feste Bestandtheile, und zwar: 9,48999 Chlornatrium, 0,08121 Chlorkalium, 0,00797 Chlorlithium, 1,74340 Chlorcalcium, 0,53008 Chlormagnesium, 0,03624 Brommagnesium, 0,00460 Jodmagnesium, 0,22042 kohlens. Kalk, 0,00220 kohlens. Baryt, 0,01384 Magnesia, 0,01999 Eisenoxyd, 0,00329 phosphors. Thonerde, 0,00080 Manganoxydoxydul, 0,01683 Kieselerde. *(Journ. für prakt. Chem. XXIII. p.* 257 — 272.)

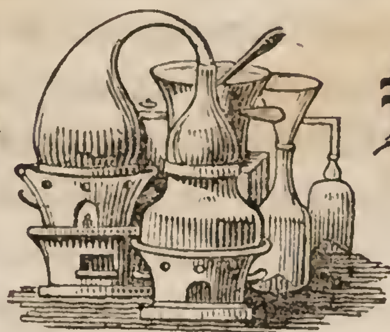
Färbung organischer Stoffe durch Jod u. Brom im Vacuo, nach Witting. Durch Jod wurde im luftleeren Raume Morphium bräunlich, blaus. Morphium bräunlichroth, essigs. Morphium, Veratrin und salpeters. Veratrin hellbräunlich, salpeters. Strychnin bräunlichroth, Narkotin dunkelbraun, schwefels., salzs. und reines Chinin hellbräunlich, Piperin bräunlichroth; Salicin, Benzoësäure, Korksäure blieben unverändert. Mit Brom wurden Morphium, Strychnin, Veratrin und deren Salze goldgelb, Piperin schwachgelblich. *(Arch. der Pharm. XXV. p.* 179 — 180.)

Folia Aurantii. Baldenius macht darauf aufmerksam, dass man auf die geflügelten Blattstiele bei den *fol. aurant.* nicht so viel Gewicht legen solle, wenn nur die andern Eigenschaften da sind. Einmal nämlich kommen an den Citronenbäumen ganze Aeste mit ungeflügelten Blättern vor, und dann brechen die Flügel beim Sammeln, Trocknen der Blätter u. s. w. sehr leicht ab. — Dass die südeuropäischen Blätter für aromatischer gehalten werden, als die deutschen, liegt vielleicht nur im Alter. Frisch getrocknete Blätter riechen nie so balsamisch, als einige Zeit aufbewahrte. *(Arch. der Pharm. XXV. p.* 345 — 347.)

Ueber die arabische und algierische antisyphylitische Methode von Dr. v. Schönberg. Die in Marseille, Aix u. s. w. häufig angewendete sogenannte arabische Methode ist folgende: Bei einer ganz trocknen, nur aus Zwieback, Rosinen, Nüssen, Feigen und Mandeln zusammengesetzten Diät nimmt man früh und Abends eine Pille folgender Composition: ℞ *Hydrarg. crud., Hydr. mur. corros. a. a.* ʒβ; *terantur ad extinctionem, add. pulv. rad. Pyrethr., pulv. Agarici, pulv. fol Sennae a. a.* ʒj, *Mell. q. s. ad m. pilul.; f. pilul. gr. IV — VI.* Darauf wird ein Glas einer aus Chinawurzel und Sarsaparille bereiteten Tisane getrunken. Nach einer Stunde nimmt man ʒjj bis ℥β von folgendem Mittel, das den Namen Opiat trägt, ohne Opium zu enthalten: ℞ *pulv. caryophyllat.* ʒj, *pulv. nuc. avellan. tost.* ℥j, *pulv. rad. Chin.* ℥jjj, *pulv. rad. Sarsapar.* ℥v; *Mell. q. s. ut f. electuarium.* Nach einer Stunde folgt wieder ein Glas Tisane. Der Rest der Tisane wird den Tag über getrunken. — In Algier wird bei einer nur aus Brod und Rosinen bestehenden Nahrung 40 Tage lang früh und Abends ein Löffel Sarsaparille genommen und Sarsaparilldecoct getrunken. Nur bei Rückfällen kommen Calomelpillen an die Reihe. *(Hasers Arch. I. p.* 452.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



16. October 1841. №. 44.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber das Gelbwerden des *Unguent. saturn.*, von Schröter.

Der Verf. bereitet sein *Unguent. saturn.* seit langer Zeit mit frischem Schweineschmalz, und es wird ihm nie gelb. Dies widerspricht geradezu den Angaben Buchner's und Schmidt's. Dies veranlasste den Verf. zu folgenden Versuchen:

Er untersuchte seinen Vorrath von Bleicerat, welches im Monat October vorigen Jahres nach der neuen Preuss. Pharmakopöe bereitet worden war, und fand dasselbe noch blendend weiss und sauer reagirend. Schwefelammoniumflüssigkeit that den Bleigehalt dar.

Da der Vorrath nur noch gering war, so wurde das gewöhnliche Quantum, ebenfalls nach der neuen Preuss. Pharmakopöe, mit aller Sorgfalt und Pünktlichkeit angefertigt. Es wurde wie immer ganz weisses, frisches Fett, welches nicht im Geringsten sauer reagirte, dazu verwendet. Das Bleiacetat wurde frisch bereitet und hatte das vorgeschriebene spec. Gewicht und die sonst erforderlichen Eigenschaften. Das Wachs war wie das Wasser frei von Säure. Die Bereitung des Cerats geschieht stets in einem starken Porcellanmörser, und es wird dabei die Anwendung eiserner Spatel streng vermieden, indem beim Dispensiren dieser Salbe oft bemerkt wurde, dass das Wenige, welches am Spatel hängen bleibt, sehr schnell gelb gefärbt wird.

Schon am andern Tage besass nun dieses frisch bereitete Bleicerat einen etwas säuerlichen Geruch; man prüfte es mit frisch bereitetem Lackmuspapier, welches sogleich davon geröthet wurde. Man nahm etwas mit einem Horn-

spatel aus der Mitte des Porcellanstandgefässes heraus und prüfte den innern Theil des Cerates auf gleiche Weise, erhielt indessen ganz dasselbe Resultat, woraus hervorgeht, dass das Bleicerat mit Fett bereitet ebenso wie das mit Oel bereitete schnell zersetzt wird. Dieser Umstand ist in der That räthselhaft, da BUCHNER ganz entgegengesetzte Resultate erhalten hat.

Um die Angabe ZELLER's zu prüfen, fertigte man eine kleine Quantität Bleicerat mit zwar ganz weissem, aber über ein Jahr altem Fett an, welches letztere sauer reagirte. Dieses Cerat wurde ebenfalls ganz weiss, und reagirte ebenfalls sauer. Es besitzt heute, nachdem es drei Wochen alt ist, noch eine blendend weisse Farbe, und es zeigen sich nirgends gelbe Flecken.

WACKENRODER fügt hinzu: „Herr SCHRÖTER hat mir Proben sowohl von dem frisch bereiteten, als auch von dem ein halbes Jahr alten *Unguentum plumbicum* mitgetheilt. Auch nachdem diese Proben mehre Wochen hindurch in leicht bedeckten Gefässen einer trocknen und warmen Luft ausgesetzt gewesen, haben sie ihre weisse Farbe vollkommen beibehalten. Die saure Reaction dieser Salben scheint mir nichts Auffallendes zu haben, da der Bleiessig nicht nur das Curcumäpapier bräunt, sondern auch das Lackmuspapier röthet. Eine Zersetzung des Bleisalzes, in deren Folge Essigsäure abgeschieden wird, dürfte übrigens als nichts Besonderes anzusehen sein wegen der bekannten leichten Zersetzbarkeit dieses Bleisalzes durch organische Körper überhaupt. Ich muss gestehen, dass ich das *Unguentum plumbicum*, bereitet nach der Vorschrift der *Pharm. Boruss.*, bisher immer gut beschaffen und höchstens nur mit einem gelblichen Anflug auf der Oberfläche angetroffen habe, der sich auch auf den von Hrn. SCHRÖTER eingesandten Proben, namentlich auf der alten und auf der mit altem Fette bereiteten Salbe jetzt gebildet hat. Es ist klar, dass diese gelbliche oberflächliche Färbung überall von keiner Bedeutung ist, und eben sowohl von einem oberflächlichen Austrocknen, als einem Ranzigwerden des Fettes herrühren kann.“ *(Arch. der Pharm. XXVI. p.* 242 — 247.)

Untersuchung der Blätter der *Paris quadrifolia*, von WALZ.

Der Verf. fand in diesen Blättern Asparagin, einen dem Smilacin sehr ähnlichen Stoff, ranzig riechendes Fett, Chlorophyll, in Aether und Alkohol lösliches rothbraunes Harz, in Aether unlösliches, in Alkohol lösliches braunes Harz, grünlichgelbes Weichharz von kratzendem Geschmack, Gummi, Zucker, Pectin, Stärke, braune humusartige Säure, Phosphorsäure, Kalk, Magnesia, Kali; nichts Flüchtiges.

Den smilacinartigen Körper erhält man aus dem Ammoniakniederschlage des Saftes auf folgende Weise: Nachdem der Ammoniakniederschlag durch Aether erschöpft war, behandelte man den Rückstand mit Alkohol, liess den Weingeist freiwillig verdunsten und erhielt so eine grünliche krystallinische Masse. In Wasser löste sich diese Masse sehr unvollständig, die Flüssigkeit enthielt eine Menge nadelförmiger Kryställchen, die dem Ganzen ein atlasglänzendes Ansehen gaben; Weingeist löste diese Kryställchen sehr leicht auf. Durch Behandlung der weingeistigen Lösung mit Thierkohle, Digeriren der trocknen Masse mit Aether, wurde der Stoff rein erhalten. Auch in dem Bleizuckerniederschlage des frischen Saftes, besonders aber in dem durch Zersetzung des Bleizuckerniederschlags entstandenen Schwefelblei, fand sich die krystallinische, kratzende Substanz in ziemlicher Menge. Ebenso fanden sich noch Spuren in dem durch Bleiessig erzeugten Niederschlage, ziemlich viel in dem Decocte des ausgepressten Krautes, und der grössere Theil wurde noch aus dem Krautrückstande vermittels Weingeistes gewonnen. — Die Substanz stellt eine blendend weisse krystallinische Masse dar, oder erscheint in breiten atlasglänzenden Nadeln; ausgetrocknet, ist sie im Anfange geschmacklos, verursacht aber später ein starkes und langanhaltendes Kratzen, etwas Brennen, ist jedoch nicht bitter. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, etwas leichter in kochendem, fällt aber beim Erkalten in deutlichen Krystallen von schönem Atlasglanze wieder heraus. In absolutem und schwächerem Weingeist ist sie leicht löslich und wird durch viel Wasser krystallinisch gefällt. Die weingeistige Lösung schmeckt sehr stark und anhaltend kratzend. In Aether ist die Substanz fast unlöslich. Die concentrirte wässerige Lösung des reinen Stoffes besitzt ebenfalls sehr stark kratzenden Geschmack, reagirt weder auf Lackmus noch auf Curcuma und verhält sich gegen alle Reagentien ganz indifferent. Eine eigenthümliche Eigenschaft dieses Stoffes ist das starke Schäumen, welches die weingeistige, besonders aber die wässerige Lösung darbietet.

Von den verschiedenen Methoden, welche man anwandte, diesen Stoff aus dem Kraute zu bereiten, fand man folgende für die vortheilhafteste: Man zieht das trockne, gröblich gepulverte Kraut in der Realschen Presse oder einem Verdrängungsapparate mit essigsäurehaltigem Wasser (1 Theil Säure auf 100 Theile Wasser) wiederholt aus, presst den Rückstand stark und behandelt ihn jetzt so lange mit Alkohol von 0,850 spec. Gew., als noch eine kratzend schmeckende Tinctur erhalten wird. Von sämmtlichen weingeistigen Auszügen wird die Hälfte des Weingeistes im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand mit dem vierten Theile seines Gewichtes Wasser vermischt und längere Zeit mit Thierkohle digerirt. Die jetzt nur noch schwach grünlich gefärbte Flüssigkeit wird so heiss als möglich filtrirt; beim

Erkalten derselben scheidet sich der grössere Theil der Substanz in seideglänzenden Kryställchen aus, wodurch die ganze Flüssigkeit schönen Atlasglanz erhält. Nur langsam setzen sich die Kryställchen zu Boden; man giesst die darüber stehende Flüssigkeit behutsam ab, wäscht die Krysatlle noch einige Mal mit destillirtem Wasser aus, bringt dieselben auf ein Filter, trocknet sie entweder bei gelinder Wärme und bewahrt sie so auf, oder, was besser scheint, man löst nochmals in wenig Alkohol und lässt freiwillig verdampfen. Durch letztere Operation erhält man eine blendend weisse, mehr dichte krystallinische Masse. Aus der Mutterlauge kann durch wiederholtes Behandeln mit Thierkohle und Verdampfen noch mehr der krystallinischen Substanz erhalten werden. Die letzten Parthieen sind gewöhnlich durch anhängendes grünliches Harz und Chlorophyll schwach gefärbt; durch Behandeln mit Aether können diese beiden färbenden Stoffe entzogen werden.

Das Asparagin, welches sich in ziemlicher Menge in den Blättern der *Paris* findet, ist aber weit reichlicher in den Wurzeln, und besonders in den jungen Wurzelsprossen enthalten. In geringer Menge fand man es in dem Bleizuckerniederschlage, bedeutender ist sein Vorkommen in dem durch Bleiessig erhaltenen Präcipitate, und besonders findet es sich in dem durch Bleioxydsalze unfällbaren Theile.

Aus dem durch Bleiessig entstandenen Präcipitate erhält man das Asparagin auf folgende Weise: der ausgewaschene Niederschlag wird durch Hydrothionsäure zersetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Extractdicke verdampft und mit Alkohol von 0,850 spec. Gewicht ausgezogen. Die alkoholische Tinctur, welche schwach grünlichgelbe Farbe besitzt, wird verdampft; es bleibt eine syrupähnliche, zähe Masse von eigenthümlichem, der Fleischbrühe ähnlichem, etwas kratzendem Geschmacke. Man löst jetzt in kaltem destillirten Wasser, und erhält durch Verdampfen der wässerigen Lösung das Asparagin ziemlich rein; in schönen Krystallen konnte man es erst nach längerer Zeit erhalten; es war so eine krystallinische, mehr gummiähnliche Masse.

Aus dem Theile des Krautsaftes, welcher nicht durch Bleioxydsalze gefällt wird, ist das Asparagin nur auf die Weise rein darzustellen, dass man das Ganze der Gährung überlässt, die auf Zusatz von wenig Hefe bald eintritt. Nach beendigter Gährung dampft man Alles im Wasserbade etwas ab und lässt die ziemlich dicke Flüssigkeit längere Zeit in gelinder Wärme stehen; nach 6 — 8 Tagen zeigen sich sehr ausgebildete Krystalle von Asparagin. *(Jahrb. für prakt. Pharm. IV. p.* 1 — 7.)

Verhalten des Mannits zu mehrern Basen und Salzen, nach Riegel.

Wird Mannit mit einer Auflösung von kaustischem Kali übergossen, so entsteht eine ungefärbte Lösung, die nur bei längere Zeit hindurch fortgesetztem Erhitzen eine dunkelbraune Farbe annimmt. Dampft man diese Lösung ein, so erhält man eine klare, durchsichtige, bräunlichgelbe, dem arabischen Gummi ähnliche, bitter schmeckende Masse, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht und sich bei ihrer Untersuchung als eine nicht constante Verbindung zeigt. Die Auflösung in Wasser besitzt einen scharfen, etwas ätzenden Geschmack; wird das Kali vorsichtig mit Schwefelsäure neutralisirt, und das durch diese Operation gebildete schwefelsaure Kali durch Krystallisation entfernt, so kehrt der süsse Geschmack des Mannits wieder zurück. Eine weingeistige Lösung von kaustischem Kali mit Mannit versetzt, bewirkt die Ausscheidung eines flockigen Niederschlags, der, von der überstehenden Flüssigkeit abfiltrirt, sich leicht in Wasser auflöst. Chlorsaures Kali mit trocknem Mannit vermengt, in ein Papier gewickelt, explodirt durch einen harten Schlag mit einem erwärmten Hammer. Eine krystallinische Verbindung des Mannits mit salpetersaurem Kali darzustellen, gelang nicht, obgleich das gleichzeitige Vorkommen dieser beiden Körper in den Blättern von Apium graveolens dieselbe vermuthen liess. Kaustisches Natron mit Mannit auf die obenerwähnte Art behandelt, bietet dieselbe Erscheinung dar.

Es wurde in einer ziemlich concentrirten wässerigen Auflösung von Mannit Chlornatrium bis zur Sättigung aufgelöst, die Auflösung der Verdunstung in der Sonnenwärme ausgesetzt, worauf anfangs blos die Ausscheidung von Chlornatrium-Krystallen bemerkt wurde. Wird jedoch die Auflösung bei gelinder Hitze abgedampft, so entstehen auf dem Boden der Abdampfschale Krystalle, die sich durch ihre Form und grössere Härte leicht von den Chlornatrium-Krystallen unterscheiden lassen. Durch Umkrystallisiren erhält man dieselben vollkommen rein und frei von eingemengtem Chlornatrium. Diese Krystalle sind vollkommen farblos, hart, jedoch leicht zu pulvern, der Geschmack gemischt zwischen Mannit und Chlornatrium. Im Wasser sind sie leicht löslich, jedoch in wasserfreiem Alkohol fast unlöslich. Sie enthalten 14,6 p. c. Cl = 24,2 $NaCl_2$ oder 2 Atome Mannit und 1 Atom Chlornatrium.

In Wasser aufgelöster Mannit mit Kalkhydrat in der Siedhitze behandelt, löste fast die Hälfte seines Gewichts Kalk auf; die heissfiltrirte blassgelblich gefärbte Auflösung besass den Geruch nach Kalk. Der süsse Geschmach des Mannits war verschwunden, kehrte jedoch wieder zurück, nachdem der in Auflösung befindliche Kalk vorsichtig mit Oxalsäure gefällt worden war. Die kalkhaltige Auflösung in einem offenen Gefässe der Luft

ausgesetzt, bedeckte sich nach 36 bis 48 Stunden mit klaren Krystallen von kohlensaurem Kalk, deren Menge täglich zunahm. Nach zwei Monaten war die Auflösung bis auf eine Spur kohlensauren Kalks, der wahrscheinlich durch freie Kohlensäure sich aufgelöst hielt, von ätzendem Kalk befreit; nachdem die Auflösung bis zum Sieden erhitzt worden, brachte oxalsaures Ammoniak nur eine höchst unbedeutende Trübung hervor. Pflanzenfarben zeigten keine Reaction auf die Auflösung. Alkohol, basisch essigsaures Bleioxyd, Zinnchlorür und Schwefelsäure brachten keine auffallende Reaction hervor.

Wird Mannitlösung auf die oben angeführte Art mit Barythydrat behandelt, so erhält man aus der Auflösung, wenn dieselbe erkaltet mit der Luft in Berührung gebracht wird, kleine durchsichtige, säulenförmige Krystalle, deren geringe Menge keine entscheidenden Versuche hinsichtlich ihrer Eigenschaften zuliess.

Wird Strontianerde mit Mannitlösung kochend behandelt, so löst sich eine nicht unbedeutende Menge (ungefähr ein Viertel des Gewichts vom Mannit) Strontian auf; der süsse Geschmack des Mannits verschwindet und kehrt nach der Fällung des Strontians durch Schwefelsäure oder Oxalsäure wieder. Aus der kochend heiss filtrirten Lösung schiessen während des Erkaltens nadelförmige Krystalle von Strontianerdehydrat an, die an der Luft Kohlensäure anziehen und zerfallen.

Magnesia wird ebenfalls von einer kochenden Mannitlösung aufgenommen; die Auflösung ist farblos, der Geruch und Geschmack unverändert von Mannit, nur scheint die Süssigkeit noch zugenommen zu haben und angenehmer geworden zu sein. Die Auflösung bleibt beim Erkalten klar und setzt selbst nach längerer Zeit keine Krystalle ab.

Von frisch gefällter Thonerde löst sich bei solcher Behandlung nur eine höchst geringe Menge in Mannit auf.

Antimonoxyd, Wismuthoxyd, Cadmiumoxyd, Zinkoxyd, Eisenoxyd, Eisenoxydul, Quecksilberoxydul und Zinnoxyd mit einer concentrirten Lösung von Mannit in Wasser digerirt und dann in der Kochhitze behandelt, wurden nicht aufgelöst. Wurde Bleioxyd mit Mannitlösung längere Zeit digerirt und dann bis zum Sieden erhitzt, so löste sich etwas Bleioxyd auf; die filtrirte Lösung liess beim Verdampfen weissliche Flocken fallen, die abfiltrirt, ausgesüsst und getrocknet wurden. Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich, löst sich leicht in Säuren auf und auch theilweise in basisch-essigsaurem Bleioxyd. Sie enthält 54 p. c. PbO.

Wird Mennige längere Zeit mit der Mannitlösung gekocht, so zeigt sich dieselbe Erscheinung wie oben. Wird Bleisuperoxyd mit Mannit trocken zusammen gerieben (am besten 6 Theile auf 1 Theil), so erfolgt

in kurzer Zeit eine Zersetzung unter heftigem Erglühen der Masse, was auch Böttger beobachtete. Behandelt man jedoch Bleisuperoxyd mit Mannitlösung in der Kochhitze, so findet eine Reduction des ersteren statt, es wird Bleioxydul aufgelöst, und man erhält dieselbe Verbindung, die sich bei Behandlung des Bleioxyduls mit Mannit bildet. Kupferoxyd wird nicht von Mannitlösung aufgenommen; beim Kochen von essigsaurem Kupferoxyd mit Mannit fällt ein rothes Pulver nieder (metallisches Kupfer), die überstehende Flüssigkeit enthält noch Kupfer aufgelöst.

Beim Kochen des schwefelsauren Kupferoxyds mit Mannit schlägt sich nichts nieder; durch Zusatz von Kali jedoch wird dieses Salz reducirt; leichter geschieht dies mit salpetersaurem Kupferoxyd, das sich auch nicht ohne Kali reduciren lässt. Die Auflösung des *Cuprum ammoniacale* wird von Mannit gefällt, der Niederschlag ist bläulichweiss gefärbt. Wird Quecksilberoxyd mit Mannitlösung längere Zeit digerirt, so bemerkt man eine dunklere Färbung des in der Flüssigkeit befindlichen Oxyds, die Flüss. läuft trübe durchs Filtrum und nach längerer Zeit entsteht ein geringer grauschwarzer Bodensatz, der bei der Untersuchung sich als Quecksilberoxydul mit sehr fein zertheiltem metallischen Quecksilber zu erkennen giebt. Der auf dem Filtrum gebliebene Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, löste sich theilweise darin, die Auflösung enthielt Quecksilberchlorid und der unauflösliche Theil von grauweisser Farbe bestand grösstentheils aus Quecksilberchlorür.

Salpetersaures Quecksilberoxydul, längere Zeit hindurch mit Mannitlösung in Berührung gelassen, wird reducirt, es scheidet sich eine basische Verbindung aus, die höchst fein zertheiltes regulinisches Quecksilber enthält.

Quecksilberchlorid wird durch Mannit zu Calomel reducirt, es wird jedoch eine längere Zeit hiezu erfordert; schneller geschieht die Reduction durch Zusatz von Kali. Salpetersaures Silberoxyd und eine neutrale Auflösung von Goldchlorid werden ebenfalls reducirt, jedoch erst nach Verlauf von mehrern Stunden. *(Jahrb. für prakt: Pharm. IV. p.* 8 — 14.)

Darstellung von Antimonoxyd durch Salpetersäure, von F. L. Winckler.

Des Verf. Erfahrungen widersprechen den von andern Seiten her bekannt gemachten; nach ihm kommt Alles nur auf das beobachtete Verfahren an. Er äussert sich darüber wörtlich folgendergestalt:

Schon seit länger als 10 Jahren bereite ich Brechweinstein aus salpetersaurem Antimonoxyd, und kenne keine Bereitungsart, welche, namentlich bei der Darstellung kleinerer Mengen dieses Präparates, einfacher und vortheilhafter wäre, als diese. Das erforderliche salpetersaure Antimonoxyd bereite ich auf folgende Weise: 10 Unzen möglichst fein gepulverten käuflichen Antimonmetalles werden in einer porcellanenen Abrauchschale mit 30 Unzen roher Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht, welche man von dieser Stärke durch Mischen gleicher Gewichtstheile Säure von 1,517 spec. Gew. (wie man solche durch Destillation eines Gemisches von gleichen Gewichtstheilen salpetersauren Kali's und englischer Schwefelsäure, ohne Wasserzusatz, erhält) und Wasser gewinnt, so lange unter beständigem Umrühren mittels eines Glasstabes über mässigem Kohlenfeuer erhitzt, bis keine Entwickelung von salpetriger Säure mehr bemerkbar ist; hierauf werden noch 6 Unzen Salpetersäure von derselben Stärke zugesetzt, und das Erhitzen der Mischung unter fortgesetztem Umrühren unterhalten, bis die suspendirte pulverige Masse völlig weiss erscheint. Zur vollständigen Oxydation der angegebenen Menge Antimons reicht die vorgeschriebene Menge Säure vollständig aus, und ist noch in hinlänglichem Ueberschusse vorhanden, um fremde Bestandtheile des Antimons aufzunehmen. Die Arbeit ist in höchstens anderthalb Stunden beendigt, und wenn man dieselbe unter einem gutziehenden Rauchfang vornimmt, keineswegs belästigend. Ist die vollständige Oxydation des Antimons auf diese Weise erreicht, so verdünnt man die Mischung mit Wasser, und wäscht das sich sehr leicht und vollständig ablagernde salpetersaure Antimonoxyd wiederholt mit Wasser aus, bis das abgegossene Wasser nicht mehr merklich sauer reagirt. Das getrocknete salpetersaure Antimonoxyd beträgt 14 Unzen, erscheint rein, kreideweiss von Farbe, und liefert mit 15 Unzen sauren weinsauren Kali's gegen 24 Unzen reinsten, kalkfreien Brechweinsteins. Es versteht sich von selbst, dass, behufs der Darstellung zum Brechweinstein, das salpetersaure Antimonoxyd nicht trocken angewendet zu werden braucht, sondern ausgewaschen, sogleich mit dem sauren weinsauren Kali zusammengegeben wird.

Durch Digestion mit kohlensaurem Natron oder mit Aetzammoniakflüssigkeit lässt sich das salpetersaure Antimonoxyd leicht entsäuern; von 14 Unzen desselben erhielt man, nach der Behandlung mit Ammoniakflüssigkeit, 12 Unzen Oxyd.

Ueber der Weingeistflamme erhitzt, entwickelt das salpetersaure Antimonoxyd reichlich salpetrige Säure und wenig Wasser, der gelbe Rückstand ist ein sauerstoffreicheres Oxyd, welches mit saurem weinsauren Kali fast keinen Brechweinstein bildet. Durch Digestion mittels Ammoniaks wurden, bei Anwendung von 200 Gr. salpetersauren Antimonoxydes, 42 Gr. im Wasser-

bade vollständig ausgetrockneten salpetersauren Ammoniaks erhalten, und betrachtet man dieses mit dem krystallisirten Salz gleich zusammengesetzt, so würde der Salpetersäuregehalt des Oxydes gegen 14 p. c. betragen.

Die bei der Darstellung des salpetersauren Antimonoxydes erhaltenen Abwaschflüssigkeiten enthielten eine beträchtliche Menge Blei, Kupfer und eine geringe Quantität arseniger Säure.

Jedenfalls ist hierdurch entschieden, dass sich bei der Oxydation des Antimons mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht fast nur Antimonoxyd bildet, und bei öfterer Wiederholung dieser Arbeit hat man nie ein anderes Resultat erhalten, ein anderer Versuch überzengte aber auch, dass selbst bei der Behandlung desselben Antimonmetalles mit Salpetersäure von 1,517 spec. Gewicht, und zwar unter Anwendung derselben Temperatur, fast nur reines Antimonoxyd gebildet wird. 240 Gr. gepulverten Antimonmetalles wurden mit der doppelten Gewichtsmenge Salpetersäure von der angegebenen Stärke übergossen und das Gemisch unter Umrühren über Kohlenfeuer erhitzt. Die Oxydation erfolgte äusserst stürmisch, und das gebildete salpetersaure Oxyd hinterliess bei der Digestion mit einem Ueberschuss von saurem weinsauren Kali nur eine sehr geringe Menge metallischen Antimons und kaum Spuren einer höheren Oxydationsstufe des Antimons.

Das in neuerer Zeit von PREUSS zur Bereitung des Antimonoxydes vorgeschlagene Verfahren hat sich dem Verf. nicht als zweckmässig bewährt. 18½ Unzen Antimon, 9¾ Unzen Salpeter und 8½ Unzen saures schwefels. Kali wurden innig gemischt, diese Mischung löffelweise in einem rothglühenden Schmelztiegel verbrannt und der Rückstand hierauf noch einige Zeit geglüht. Der zusammengesinterte Rückstand war im untern Raume des Tiegels halb geschmolzen, erschien auf dem Bruche blassgrün, von der Farbe abgesehen, geschmolzener Kalischwefelleber ähnlich. Durch Zerreiben und Auskochen mit Wasser wurden 20 Unzen Antimonoxyd von gelbbrauner Farbe erhalten, welches an Salpetersäure noch beträchtliche Mengen Blei und Kupfer abgiebt, mithin noch sehr unrein ist. *(Jahrb. für prakt. Pharm. IV. p.* 65 — 69.)

Untersuchung der *Rad. Lapathi* von RIEGEL.

Aus der Wurzel von *Rumex obtusifolius* LINN. erhielt der Verf. mittels der gewöhnlichen Verfahrungsweisen folgende Bestandtheile (in 1000 Theilen): 170,0 Wasser, 3,5 Harz, 21,05 Rumicin, 0,45 Schwefel, 3,5 essigs. Magnesia mit Sp. von Kali und Kalk, 87,5 gerbstoffähnl. Extractivstoff, 95,5 Stärke, 48,0 Schleim, 1,8 Chlorkalium, 5,3 äpfels. Kalk und

Magnesia, 177,24 oxals. Kalk, 2,75 phosphors. Kalk, 40,0 verhärt. Eiweiss, 341,0 Faserstoff. Die Asche betrug 90 pro Mille und bestand aus 76,0 kohlens. Kalk, 1,75 kohlens. Magnesia, 3,25 phosphors. Kalk, 7,5 Kieselerde, 1,25 Chlorkalium.

Der wichtigste Bestandtheil ist das dem Rhein sehr nahe stehende, wahrscheinlich sogar damit identische, Rumicin. Zu seiner Darstellung wurden folgende Methoden versucht: 1) Die Wurzel wurde mehrere Male kalt mit Alkohol von 92 p. c. ausgezogen, die vereinigten Auszüge zur Entfernung des Alkohols der Destillation unterworfen. Der Rückstand von der Destillation, abgedampft, gab ein dunkelgelbbraunes Extract, das mit einer grossen Menge Wasser behandelt wurde; das Unlösliche, von der Flüssigkeit abfiltrirt, ward mit kochendem Wasser behandelt, wobei sich ein gelblicher Körper beim Erkalten ausschied. Diese Masse wurde so oft mit kochendem Wasser versetzt, als die überstehende Flüssigkeit noch von Eisenchloridlösung dunkel gefärbt wurde. Das bei diesen Operationen sich ausscheidende Rumicin wurde in absolutem Alkohol aufgelöst, die Auflösung durch Destillation und Verdunsten vom Alkohol befreit und der hierbei bleibende Rückstand in reinem Aether aufgelöst. Aus der ätherischen Auflösung schied sich nach dem Abdestilliren und Verdunsten des Aethers in sehr gelinder Wärme das Rumicin in kleinen körnigen oder warzenförmigen, schön gelben, schwach ins Röthliche ziehenden Krystallen aus.

2) Das geistige Extract der Grindwurzel wurde in kaltem Wasser aufgelöst, die trübe Auflösung so lange mit Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure versetzt, als noch ein schnell zusammenballender, dunkler Niederschlag entstand. Dieser Niederschlag wurde mit kaltem Wasser gewaschen, in kochendem Wasser aufgelöst und das beim Erkalten sich ausscheidende Rumicin durch Behandlung mit absolutem Alkohol und Aether, wie oben angegeben, gereinigt.

3) Das geistige Extract wurde in kaltem Wasser aufgelöst, die trübe Auflösung im Ueberschusse mit Aetzammoniak versetzt; zu der klaren, dunkelpurpurrothen Flüssigkeit wurde so lange eine Auflösung von Alaun gegossen, als diese noch einen rothen, dem Florentinerlack ähnlichen Niederschlag hervorbrachte. Dieser, gehörig ausgesüsst, wurde so lange mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, bis sich die rothe Farbe des Niederschlags in eine gelbe umänderte. Der von der überstehenden Flüssigkeit abfiltrirte Präcipitat lieferte nach gehörigem Auswaschen mit kaltem Wasser und der angegebenen Reinigung mit Alkohol und Aether das Rumicin in reinem Zustande.

4) Es wurde nach der Methode, die Vaudin zur Darstellung des Rheïns empfahl, ein Theil gröblich gepulverter *Radix Lapathi* mit 8 Th. Salpetersäure von 32° B. in einem Glasgefässe 24—36 Stunden bei einer

Temperatur von 60 — 80° C. digerirt. Die braungelb gefärbte Flüssigkeit wurde von dem Rückstande abfiltrirt, zur Syrupsconsistenz gebracht und dann mit Wasser verdünnt. Das sich ausscheidende schmutziggelbe Rumicin wurde durch Aussüssen mit Wasser und Behandlung mit Alkohol und Aether gereinigt.

Das auf verschiedene Weise dargestellte Rumicin wurde zur weitern Reinigung nach der Vorschrift von Geiger mehrere Tage in gelinder Wärme mit Salpetersäure behandelt, wodurch es eine rothbraune Farbe erhielt. Noch feucht ward es mit Aether digerirt, der eine gesättigt rothgelbe Farbe dadurch erhielt und die ätherische Lösung mit Bleioxydhydrat behandelt, bis die Flüssigkeit rein gelb erschien. Das nach Entfernung des Aethers erhaltene Rumicin war schön goldgelb mit einem schwachen Stich ins Röthliche, und färbte sich nicht an der Luft.

5) Am leichtesten jedoch gelang die Darstellung des Rumicins durch Behandlung mit Aether. Es wurde zu diesem Zwecke, wie Brandes zur Darstellung des Rhabarbergelbes empfohlen, gröblich gepulverte *Rad. Lapathi* mit reinem Aether wiederholt ausgezogen, bis dieser nichts mehr aufzulösen schien. Der Aether wurde aus den einzelnen Auszügen bis auf geringen Rückstand abdestillirt, aus dem sich beim Erkalten eine geringe Menge einer körnigen, krystallinischen, bräunlichgelben Masse absonderte, die von der überstehenden Flüssigkeit abfiltrirt, zwischen Fliesspapier gepresst und getrocknet wurde. Diese gelbe krystallinische Substanz wurde zur weitern Reinigung mit Alkohol von 75 p. c. gekocht und die Auflösung abfiltrirt; aus derselben schieden sich beim Erkalten kleine, schön gelb gefärbte Krystalle aus. Diese wurden gesammelt und durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation in möglichst reinem Zustande erhalten.

In diesem Zustande besteht das Rumicin aus kleinen, körnigen und warzenförmig zusammengehäuften Krystallen, die getrocknet als ein körniges Pulver erscheinen und unter dem Mikroskope keine bestimmte Form erkennen lassen. Es besitzt eine schöne hochgelbe Farbe mit einem sehr schwachen Stich ins Röthliche, färbt den Speichel hochgelb, hat einen eigenthümlichen, schwach reizenden Geruch, der an frische Grindwurzel erinnert, und einen schwach bitterlichen Geschmack.

Es verändert sich nicht an der Luft; beim vorsichtigen Erhitzen in einem Destillirapparate scheint sich ein Theil davon unverändert zu verflüchtigen, wenigstens konnte man in dem Verhalten des gelben krystallinischen Anflugs und des nicht sublimirten Rumicins keinen Unterschied finden. Beim Erhitzen im Platinlöffel fliesst es sogleich zu einer dunkeln, rothbraunen Flüssigkeit und entwickelt schön gelbgefärbte Dämpfe, worauf dichte weisse folgen, die einen eigenen Geruch besitzen; eine lockere, aufgeschwollene

Kohle bleibt zurück, die beim stärkern Erhitzen völlig verschwindet. Eine Ammoniakentwickelung konnte sowohl hierbei, als beim Erhitzen nicht wahrgenommen werden.

In Wasser ist das Rumicin sehr schwer löslich, 500 Theile kalten Wassers lösen kaum 1 Theil davon auf; die Auflösung ist schwach gelblich. Kochendes Wasser löst etwas mehr auf, ungefähr 300 Theile 1 Theil. Die Auflöslichkeit des Rumicins in Alkohol ist auch nicht bedeutend, 410 Theile Alkohol von 75 p. c. lösen bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 1 Theil auf, und etwas mehr in der Siedhitze. Absoluter Alkohol wirkt stärker auflösend, in der Wärme ebenfalls mehr, als in der Kälte; 1 Theil Rumicin erfordert ungefähr 100 Theile kochenden absoluten Alkohol zur Auflösung. Aether nimmt ebenfalls keine grosse Menge davon auf, die Auflösung besitzt eine schön gelbe Farbe. Mandelöl löst eine geringe Menge Rumicin auf, ebenso Mohnöl, Olivenöl und Nussöl; in der Siedhitze löst es sich vollständig in diesen Oelen auf, die dadurch eine gesättigt gelbe Farbe annehmen. Terpentinöl, Citronen-, Bergamott- und Cajeputöl, sowohl rectificirtes als nicht rectificirtes, lösen ebenfalls in der Kälte eine geringe Menge dieses Körpers auf, die in der Hitze zunimmt. Ebenso verhalten sich die meisten andern ätherischen Oele, als: Kamillen-, Schafgarben-, Pfeffermünze-, Krausemünze-, Sadebaum-, Dostenöl etc.; etwas geringer scheint die Auflöslichkeit in Zimmt-, Nelken- und Baldrianöl zu sein. Essigäther, *Spiritus nitrico-* und *Spiritus muriatico-aethereus*, Schwefelkohlenstoff etc. lösen gleichfalls eine geringe Menge von Rumicin auf. Sämmtliche Auflösungen besitzen eine mehr oder weniger gelbe Farbe, und man kann sich von der Gegenwart des Farbestoffs in denselben durch Zusatz von einigen Tropfen Aetzammoniak überzeugen, das sogleich eine vom Hellrothen bis ins tief Dunkelpurpurrothe übergehende Färbung, je nach der Menge der aufgelösten Substanz, hervorbringt. Am ausgezeichnetsten ist das Verhalten des Rumicins gegen Alkalien. Etwas davon mit einigen Tropfen Aetzkaliflüssigkeit versetzt, nimmt sogleich eine intensiv dunkelpurpurrothe oder blutrothe Farbe an, und es erfolgt eine vollständige Auflösung. Diese besitzt eine solche tingirende Kraft, dass 1 Gr. Rumicin, in Aetzkali gelöst, 5000 Gr. noch schön blassroth färbt, bei einer 30,000fachen Verdünnung ist die Farbe schwach gelb. Aehnlich das Verhalten gegen Aetzammoniakflüssigkeit, die das Rumicin ebenfalls sehr leicht zu einer tief dunkelrothen Flüssigkeit auflöst, die eine ebenso starke, ja fast noch stärkere tingirende Kraft besitzt, als die Auflösung in kaustischem Kali. Bei einer 50,000fachen Verdünnung war die Farbe noch schwach röthlich. Die Auflösungen von kohlensaurem Kali, Natron und Ammoniak verhalten sich gegen das Rumicin fast ebenso, wie die kaustischen Alkalien, nur sind die Erscheinungen schwächer. 1 Gr. mit einer concentrirten Auflösung von

kohlensaurem Natron giebt eine dunkelrothe Auflösung, die bei einer 500-fachen Verdünnung noch dunkelrosenroth gefärbt erscheint. Die Auflösung in kaustischem Kali oder Ammoniak giebt mit basischem und neutralem essigsauren Blei, Chlorcalcium und Chlorbaryum röthlichgelbe Niederschläge; die überstehende Flüssigkeit ist vollkommen farblos. Kalkwasser wird ebenfalls durch Rumicin dunkelroth gefärbt; die Auflösung lässt nach einiger Zeit einen dunkelrothen Niederschlag, eine Verbindung von Rumicin mit Kalk (rumicinsauren Kalk), fallen; die überstehende Flüssigkeit ist ungefärbt. Auch die organischen Alkalien, Atropin, Hyoscyamin, Chinin etc., färben dasselbe intensiv purpurroth, so dass es als eins der empfindlichsten Reagentien auf Alkalien angesehen werden kann. Die alkalischen, rothgefärbten Auflösungen des Rumicins werden durch Säuren gelb gefärbt; ein Ueberschuss von Alkali ruft jedoch die rothe Farbe wieder hervor. Concentrirte Schwefelsäure löst es zu einer dunkelrothen, etwas ins Violette übergehenden Flüss. auf. Wasser fällt daraus unverändertes gelbes Rumicin. Beim Erhitzen der Lösung geht die Farbe derselben mehr in die blaue über, und beim Kochen schwärzt sie sich unter Entwickelung von schwefliger Säure. Wird das aus der schwefelsauren Auflösung durch Wasser gefällte Rumicin in einer Auflösung von kohlensaurem Kali gelöst, so kann in derselben keine Schwefels. entdeckt werden. Es scheint also, dass das Rumicin keine Verbindung mit Schwefelsäure eingehe. Salpetersäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf; in der Hitze löst es sich darin mit rother Farbe, die bald in Gelb übergeht. Es entwickeln sich hierbei wenig rothe Dämpfe. Aus der salpetersauren Auflösung fällt Wasser unverändertes Rumicin aus. Alaunauflösung fällt aus der alkalischen Rumicinauflösung einen schönen, amarantrothen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, wobei die Flüssigkeit völlig entfärbt wird.

Die wässrige Auflösung des Rumicins wird von schwefelsaurem Eisenoxydul, neutralem essigsauren Blei, Quecksilberchlorid und salpetersaurem Silber nicht verändert, in der mit einem Alkali versetzten Auflösung entstehen durch diese Reagentien verschieden gefärbte Niederschläge, deren Farbe durch freie Säure in die gelbe umgewandelt wird. Salpetersaures Quecksilberoxydul und basisch essigsaures Blei erzeugen in der wässrigen Lösung gelblichweisse und röthliche Flocken. Eisenchlorid färbt die Auflösung bräunlichgrün; Zinnchlorür trübt sie unter Entfärbung und Abscheidung eines blassgelben Niederschlags. *(Jahrb. für prakt. Pharm. IV. p. 72 — 78 und 129 — 143.)*

Ueber das Solanin der Bittersüssstengel, von F. L. Winckler.

Der Verf. kochte 15 Pfund im April gesammelter, fein zerschnittener und zerquetschter Bittersüssstengel mit 60 Pfund Wasser und $\frac{1}{2}$ Unze conc. Schwefelsäure aus, filtrirte kochendheiss, setzte 6 Unzen gelöschten Kalk zu, digerirte unter öfterem Umrühren einige Stunden lang bei 60 — 70° R., liess den Niederschlag absetzen, sammelte ihn auf einem Leinwandfilter, wusch aus und trocknete. Die trockne Masse wurde fein zerrieben und mit Alkohol von 80 p. c. ausgezogen, die bräunlichgelben, bitterlichkratzend schmeckenden Auszüge durch Destillation eingeengt, der Rückstand zur Syrupsdicke abgedampft, mit kleinen Mengen absoluten Alkohols behandelt, die alkoholischen Auszüge durch Thierkohle entfärbt und in gelinder Wärme verdunstet. Man erhielt aber durchaus keine Krystalle, sondern ein gummiartiges, durchscheinendes, durch Austrocknen im Wasserbade undurchsichtig und weiss werdendes, an Gewicht 40 Gran betragendes Solanin. Durch Bindung an Salzsäure und Wiederabscheidung erhielt man ein weisseres Hydrat. Im Feuer verhielt sich dieses Solanin gerade wie das krystallisirte aus Kartoffelkeimen, auch war das Verhalten gegen Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure, besonders auch was die zur Auflösung erforderliche Säuremenge betraf, wesentlich dasselbe. Von Gerbstoff und Jodkalium wurde die Lösung dieses Solanins ebenfalls nicht verändert, dagegen gab Platinchlorid einen gelblichweissen, pulvrigen, Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, während beide die Lösung des Kartoffelsolanins nicht verändern. In kochendem Wasser war dieses Solanin wenig löslich, und die Lösung schäumte stärker, wie die des Kartoffelsolanins; in Weingeist von 80 p. c. löste es sich fast in jeder Menge, fast gar nicht in Aether und kaltem Wasser. *(Jahrb. für prakt. Pharm. IV. p.* 143 — 150.)

Kleinere Mittheilungen.

Analyse der Mineralquelle bei Schmalkalden. Nach Bernhardy sind in 16 Unzen enthalten: 3,74 Cub. Zoll Kohlensäuregas und 106,680 Gran feste Bestandtheile, nämlich: 71,084 Chlornatrium, 0,916 Chlorkalium, 5,850 Chlorcalcium, 2,819 Chlormagnesium, 0,051 Brommagnesium, 22,136 schwefels. Kalk, 0,800 schwefels. Natron, 0,250 schwefels. Magnesia, 1,720 kohlens. Kalk, 0,112 kohlens. Eisenoxydul, 0,065 kohlens. Magnesia, 0,021 kohlens. Manganoxydul, 0,250 Kieselerde, 0,056 quels. Salze, 0,550 harzige Stoffe; Spuren von Jodmetallen, von schwefels. Kali, Strontiansalzen, Lithionsalzen, Thonerde und phosphors. Salzen. Das spec. Gew. des Wassers ist 1,0133 bei 3° R., die Temp. 14° R. — Der in den Wärmegefässen sich bildende Absatz enthielt 53 — 57 p. c. Quarzsand und Kieselerde, 16,7 — 17,6 p. c. kohlens. Kalk, 12 — 14 p. c. Eisenoxyd mit

Manganspuren, 10—11 p. c. Wasser und organische Stoffe, übrigens schwefels. Kalk, Thonerde und Spuren von kohlens. Magnesia, Phosphorsäure und Kupfer. *(Arch. der Pharm. XXVI. p. 199—222.)*

Ausbeute an narkotischen Extracten. GISEKE erhielt nach der *Ph. Bor.* aus:

434	Pfd.	*Hba.*	*Acon. rec.*	$20\frac{3}{4}$	Pfd.	Extract	=	$4\frac{3}{4}$	p. c.
300	„	—	*Bellad.*	$10\frac{2}{3}$	„	„	=	$3\frac{2}{3}$	„
650	„	—	*Con. macul.*	31	„	„	=	$4\frac{3}{4}$	„
120	„	—	*Chelidon.*	$6\frac{1}{4}$	„	„	=	$5\frac{1}{5}$	„
96	„	—	*Calendul.*	$4\frac{3}{4}$	„	„	=	$5\frac{1}{5}$	„
152	„	—	*Digital.*	7	„	„	=	$4\frac{2}{3}$	„
120	„	—	*Gratiol.*	$4\frac{1}{3}$	„	„	=	$3\frac{7}{12}$	„
800	„	—	*Hyoscyami*	29	„	„	=	$3\frac{5}{8}$	„
444	„	—	*Lact. vir.*	$18\frac{1}{2}$	„	„	=	$4\frac{1}{6}$	„
60	„	—	*Pulsat.*	$5\frac{3}{4}$	„	„	=	$9\frac{7}{12}$	„
120	„	—	*Stramon.*	$5\frac{1}{3}$	„	„	=	$4\frac{4}{9}$	„

(Arch. der Pharm. XXVI. p. 237.)

Darstellung narkotischer Extracte. BENTLEY in London verfährt folgendermassen: Die frischen Pflanzentheile werden in einem Marmormörser gequetscht und in einer kräftigen Holzpresse ausgepresst. Der Saft bleibt 24 Stunden stehen, wird dann vom Bodensatze getrennt und mit $\frac{1}{4}$ seines Vol. Alkohol von 56 p. c. vermischt. Nach 24 Stunden Ruhe wird er filtrirt und so im flüssigen Zustande, ohne die Einwirkung der Hitze erfahren zu haben, aufbewahrt. *(Arch. der Pharm. XXVI. p. 238.)*

Darstellung narkotischer Extracte. FORSHAELL giesst den frischgepressten Saft in ein zinnernes Gefäss, welches mit einem dicht schliessenden Blechhelme versehen ist, aus dem ein Rohr die Dämpfe ableitet. Man stellt den Apparat auf ein Wasserbad. Auf diese Art wird durch die Wasserdämpfe während des Verdunstens die Luft abgehalten und die Bildung von Extractabsatz vermindert. *(Arch. der Pharm. XXVI. p. 239.)*

Intelligenz-Blatt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



20. October 1841. №. 45.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Weitere Untersuchungen über den Indig, von O. L. Erdmann.

Vor Kurzem erwähnten wir, dass Laurent, nach einer vorläufigen Mittheilung über mehrere der von Erdmann dargestellten Körper, andere analytische Resultate erhalten, auch im Isatin ein Oxydationsprodukt des Indigs dargestellt habe, aus dem sich Chlorisatin u. s. w. durch Substitution ableiten lassen, so dass jetzt auch die Zersetzungsprodukte des Indigs durch Salzbilder das allgemeine Gesetz bestätigen. Dass übrigens Dumas bei seiner frühern Formel für Indigblau stehen geblieben ist, sahen wir ebenfalls vor Kurzem.

E. hat in einer neuen Analyse des Indigblaus mit Benutzung des neuen Kohlenstoffatomgewichts 73,99 C und 3,802 H gefunden. Obgleich die Formel $C_{16}\ H_{10}\ N_2\ O_2$ 73,18 C und 3,8 H verlangt, steht E. doch nicht an, sich ihr ebenfalls anzuschliessen.

Auch das Chlorisatin, Chlorisatyd, Bichlorisatin, Bibromisatin und Bichlorisatyd wurden wiederholt analysirt und Resultate gefunden, die mit den Laurent'schen übereinstimmen; ausser dem von dem alten Kohlenstoffatomgewichte herrührenden Kohlenstoffüberschusse, war in den frühern Analysen auch durch einen Fehler der Kohlenstoff etwas zu hoch ausgefallen. Die neuen Analysen geben: Chlorisatin

C	53,5	53,10	16 =	1200,00	52,86
H	2,3	2,34	8 =	49,92	2,19
N			2 =	177,04	
Cl			2 =	442,65	
O			4 =	400,00	
				2269,61	

Das Atomgewicht der Chlorisatinsäure muss nun 2369,6 sein, und das wasserfreie Silbersalz 37,86 Silberoxyd, das Barytsalz 28,6 Baryt enthalten, man fand aber 37,92 Silberoxyd und 28,82 Baryt. In den frühern Versuchen war das Silber im Silbersalze nach einer Methode bestimmt, die stets zu viel Silber giebt.

Im Chlorisatyd wurde gefunden 52,23 C und 2,89 H, die Formel C_{16} H_{10} N_2 Cl_2 O_4 fordert aber 52,5 C und 2,73 H.

Bichlorisatin. Nach LAURENT ist dieses wirklich durch Substitution entstanden, enthält also H_2 weniger, als Chlorisatin und ist = C_{16} H_6 N_2 Cl_4 O_4; neue Analysen gaben 44,5 — 44,82 C und 1,63 — 1,52 H, also weniger H, wie früher, wenn gleich die neue Formel nur 44,4 C und 1,3 H fordert. E. zieht also LAURENT's Formel vor. — Ganz gleich ist das Bibromisatin; es enthält 31,8 C und 1,12 H, die Formel C_{16} H_6 N_2 Br_4 Cl_4 fordert aber 31,7 C, 0,99 H.

Das Bichlorisatyd wird nun = C_{16} H_8 N_2 Cl_4 O_4 sein müssen und 44,0 C, 1,8 H enthalten; die Analyse gab 44,7 C und 2,16 H.

Diesen Resultaten gemäss, die übrigens im Experimentellen nichts an den frühern Versuchen des Verf. ändern, sind die betreffenden Stellen der frühern Abhandlung abzuändern.

Sulfochlorisatin. E. hatte früher angegeben, dass Chlorisatin mit Schwefelwasserstoff behandelt Schwefel abscheide und in Chlorisatyd übergehe. Dies ist unrichtig. Durch Behandlung einer alkoholischen Chlorisatinlöösung mit Schwefelwasserstoff erhält man einen weissen, nur zufällig mit etwas Schwefel gemengten Niederschlag, der sich noch vermehrt, wenn man die entfärbte und mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüss. durch Wasser verdünnt. Dieser Körper enthält nach einer Analyse 31,09 S, 41,7 C, 2,37 H, scheint also der Formel C_{16} H_{10} N_2 Cl_2 S_5 zu entsprechen, welche 34,6 S, 41,6 C und 2,1 H verlangt.

Oxydationsprodukte des Indigs. Die Hauptresultate, zu denen der Verf., ganz unabhängig von LAURENT und früher als dieser, gekommen ist, stimmen ganz mit den LAURENT'schen überein.

Wird ein Gemenge von reinem Indigblau und Bleisuperoxyd anhaltend mit Wasser gekocht, so erhält man eine blassgelbe Lösung, welche beim Erkalten sich trübt und beim Verdunsten zur Trockne ein gelbes Pulver

hinterlässt, das aus Bleioxyd und mehrern Produkten der Oxydation des Indigo's besteht. Zerrührt man diese Bleiverbindung in Wasser und zersetzt sie mit Schwefelwasserstoffgas, so erhält man eine braungelbe Lösung, die beim Verdunsten sehr wenig einer braunen harzähnlichen Substanz hinterlässt, in welcher Spuren eines krystallinischen Körpers eingemengt sind. Der grösste Theil der aus der Bleiverbindung abgeschiedenen organischen Substanz bleibt mit dem entstandenen Schwefelblei gemengt. Zieht man dieses mit Alkohol aus, so erhält man eine dunkelbraune Lösung, die beim Vermischen mit Wasser, so wie beim Verdunsten, eine braune harzähnliche Substanz hinterlässt, welche in siedendem Wasser schmilzt. Wird die gelbe Bleiverbindung sogleich mit Alkohol übergossen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so erfolgt die Zersetzung leichter, indem die abgeschiedenen Substanzen im Alkohol gelöst bleiben. Kocht man die durch Fällung der weingeistigen Lösung erhaltene harzige Masse mit Wasser aus, so löst sich in diesem, neben einem geringen Theile der harzigen Substanz selbst, eine kleine Menge einer andern Verbindung auf, welche nach dem Verdunsten in undeutlichen, von eingemengtem Harz verunreinigten, Krystallen anschiesst. Es wurde nur sehr wenig von dieser Substanz erhalten, und es ist nicht gelungen, sie zu reinigen.

Concentrirte Auflösungen von Chromsäure zerstören das Indigblau, besonders bei Anwendung von Wärme, augenblicklich, unter heftiger Entwicklung von Kohlensäure, Abscheidung von Chromoxyd u. s. w. Eine verdünnte Auflösung von Chromsäure dagegen löst das Indigblau zu einer klaren gelbbraunen Flüssigkeit auf, die auch bei längerem Stehen klar bleibt. Erwärmt man den Indigo mit einer angemessen verdünnten Auflösung von Chromsäure bis nahe zum Sieden und filtrirt die Flüssigkeit ab, so krystallisirt aus derselben beim Erkalten der Körper, welchen Laurent mit dem Namen Isatin bezeichnet hat. Die Darstellung dieses merkwürdigen Oxydationsproduktes des Indigo's gelingt nicht immer gleich gut, die Hauptbedingung für das Gelingen ist die gehörige Verdünnung der Chromsäure. Ist die Auflösung der Säure zu concentrirt, so bemerkt man beim Erwärmen derselben mit dem Indigo ein Brausen von entwickelter Kohlensäure, und in diesem Falle setzt die Flüssigkeit beim Erkalten nur sehr wenig oder gar keine Krystalle ab. Versucht man sie dann in der Wärme abzudampfen, so trübt sie sich und lässt ein braunes Pulver fallen, welches grösstentheils aus Chromoxyd und einer Art von Apothem besteht. Nur beim freiwilligen Verdunsten an der Luft oder im luftleeren Raume setzt die Flüssigkeit Krystalle von Isatin ab. Von diesem Mittel muss man auch dann Gebrauch machen, wenn die Flüss. aus dem Grunde keine Krystalle giebt, dass eine zu verdünnte Säure angewandt worden ist.

Isatin. Die erhaltenen Krystalle werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und zuletzt aus Alkohol leicht rein erhalten. Das Isatin bildet entweder grössere dunkelmorgenrothe oder, bei schnellerer Ausscheidung aus den Auflösungen, kleinere gelbrothe Prismen, die, besonders wenn sie aus weingeistigen Auflösungen angeschossen sind, einen starken Glanz besitzen.

Die Krystalle sind nach G. Rose denen des Chlorisatins sehr ähnlich, doch in den Winkeln nicht völlig übereinstimmend. Sie sind, wie diese, ein- und einaxig und Combinationen eines rhombischen verticalen Prisma's mit den Abstumpfungen der scharfen Seitenkanten und eines horizontalen Prisma's, das eine auf den Abstumpfungen der scharfen Seitenkanten gerade aufgesetzte Zuschärfung des Endes bildet. Die Abstumpfungen der scharfen Seitenkanten sind die grössten Flächen und sehr glatt und glänzend, die übrigen Flächen sind jedoch nur klein.

Das Isatin ist in kaltem Wasser wenig löslich, reichlicher mit dunkelrothgelber Farbe in siedendem. Beim Erkalten krystallisirt es aus der wässrigen Lösung meist in langen Nadeln. Von Alkohol wird es in der Wärme sehr reichlich aufgelöst, beim Erkalten setzt sich der grösste Theil in glänzenden Krystallen ab. Die weingeistige Lösung ertheilt der Haut, wie die des Chlorisatins, einen sehr fest anhaftenden unangenehmen Geruch. Beim Erhitzen in einem verschlossenen Röhrchen sublimirt ein kleiner Theil des Isatins, die grösste Menge wird zersetzt unter Hinterlassung einer schwerverbrennlichen Kohle. Auf dem Platinbleche an der Luft erhitzt, verbrennt es mit hellleuchtender Flamme unter Zurücklassung einer geflossenen schwerverbrennlichen Kohle.

Es besteht aus:

C	65,95	65,3	65,59	16 =	1200,00	65,5
H	3,44	3,4	3,46	10 =	62,39	3,4
N	9,44			2 =	177,04	9,6
O				4 =	400,00	
					1839,43	

Das Isatin ist also nur oxydirter Indigo. Bei der Behandlung mit Chlor nimmt es einfach Chlor auf und verwandelt sich in ein Gemenge von Chlorisatin und Bichlorisatin. Eine Analyse von Chlorisatin, das auf diese Weise dargestellt worden war, ist oben angeführt worden. Eine Reduction des Isatins zu Indigblau ist bis jetzt nicht gelungen.

Isatinsäure. Das Isatin löst sich in einer Auflösung von Kalihydrat in der Kälte mit dunkelpurpurrother Farbe auf. Versetzt man die rothe Lösung mit Salzsäure, so fällt ein rothgelbes krystallinisches Pulver nieder, welches unverändertes Isatin zu sein scheint. Erhitzt man dagegen die rothe

Lösung oder lässt sie nur in der Kälte längere Zeit stehen, so entfärbt sie sich, wird hellgelb und liefert beim Abdampfen ein krystallinisches Kalisalz, das in heissem Alkohol löslich ist und daraus in kleinen farblosen durchsichtigen harten Prismen anschiesst. Dieses Kalisalz enthält eine Säure, deren Bildung ganz derjenigen der Chlorisatinsäure entspricht.

Zur Analyse der Isatinsäure suchte man das Silbersalz anzuwenden. Es wurde durch Eintröpfeln einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in eine lauwarme Lösung von isatinsaurem Kali bereitet. Beim Zusammenbringen der Flüssigkeiten fällt ein Theil des Salzes als gelblicher Niederschlag zu Boden, der grösste Theil aber krystallisirt nach dem Erkalten in glänzenden, schmalen, zu Büscheln vereinigten Blättern von strohgelber Farbe, die sich nur schwierig umkrystallisiren lassen, da sich die Auflösung des Salzes beim Erwärmen sehr leicht zersetzt. Die leichte Zersetzbarkeit des Salzes scheint die Ursache zu sein, dass zwei Portionen des Silbersalzes bei der Analyse keine ganz übereinstimmenden Resultate lieferten. Man erhielt:

C	35,18	16	35,2
H	2,30	12	2,2
N		2	
O		5	
Ag O	40,28 — 44,1	1	42,6

Versetzt man die Lösung des isatinsauren Kali's in der Kälte mit Salzsäure, so erleidet sie keine sichtbare Veränderung; so wie man aber die Flüssigkeit erwärmt, so färbt sich die zuerst farblose Flüssigkeit orange und setzt nach dem Erkalten Krystalle von reinem Isatin ab. Die Isatinsäure verhält sich also ganz der Chlorisatinsäure entsprechend und zerfällt beim Erwärmen in Isatin und Wasser. Es gelang indessen, die Isatinsäure durch Behandlung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff zu isoliren. Die vom Schwefelblei abfiltrirte farblose Lösung der Säure gab bei freiwilliger Verdunstung im Vacuum ein weisses flockiges, kaum krystallinisches Pulver, das sich in kaltem Wasser vollständig auflöste. Die Lösung wurde beim Erhitzen augenblicklich rothgelb und setzte Krystalle von reinem Isatin ab.

Die Lösung des isatinsauren Kali's giebt mit Chlorbaryum einen weissen flockigen Niederschlag, der sich in vielem Wasser auflöst; eben so löst er sich beim Erwärmen wieder auf, und nach dem Erkalten krystallisirt der isatinsaure Baryt in farblosen, sehr glänzenden, kurzen Prismen. Die Auflösung des isatinsauren Baryts verhält sich gegen Säuren wie die des isatinsauren Kali's.

Mit schwefelsaurem Kupferoxyd giebt das isatinsaure Kali eine grüne Flüssigkeit, aus welcher sich später ein flockiger hellgrüner Nieder-

schlag abscheidet, der sich beim Erhitzen, so wie in der Kälte bei Zusatz von Wasser, wieder auflöst. Beim Erkalten der heissen Lösung setzt sich das isatinsaure Kupferoxyd als gelbgrünes Pulver ab.

Essigsaures Kupferoxyd bewirkt in der Kälte keine Fällung, beim Erhitzen aber entsteht ein gelbgrüner Niederschlag, der nach dem Erkalten wieder verschwindet.

Salpetersaures Silberoxyd giebt einen weissen oder blassgelblichen Niederschlag, der in siedendem Wasser löslich ist, aber sich dabei zum Theil schwärzt und zersetzt wird. Aus der Lösung scheidet sich das Salz bald in blättrigen Krystallen, bald in Körnern ab.

Essigsaures Bleioxyd giebt einen weissen Niederschlag, der sich beim Sieden mit Wasser nur unvollständig auflöst.

Salpetersaures Eisenoxyd giebt einen Niederschlag von der Farbe des Eisenoxydhydrats; schwefelsaures Nickeloxyd giebt eine grünliche Fällung; Zinkoxydsalze geben keinen Niederschlag.

Isatyd. Das Isatin löst sich in Schwefelwasserstoff-Ammoniak beim Erwärmen vollständig auf. Nach dem Erkalten fällt aus der Lösung ein weisses, bisweilen ins Gelbliche oder ins Röthliche ziehendes, sehr wenig krystallinisches Pulver nieder, welches nach dem Auswaschen vollkommen schwefelfrei ist. Beim Trocknen im Wasserbade nimmt es eine blassröthliche Farbe an.

Das bei 110° getrocknete Isatyd besteht aus:

C	68,337	68,42	16	68,50
H	4,34	4,34	12	4,26
N			2	10,10
O			3	17,14

Bei einer Bereitung wurde die Flüssigkeit, aus welcher sich das Isatyd abgeschieden hatte und welche einen sehr grossen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff-Ammoniak enthalten musste, nochmals zur Auflösung von Isatin angewandt. Nach dem Erkalten fiel das gebildete Isatin als ein violettes, stark krystallinisches Pulver nieder.

Das Verhalten des Isatins gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak ist, wie man sieht, von dem des Chlorisatins gegen dasselbe Reagens wesentlich verschieden. Das Chlorisatin nimmt bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks 2 At. Wasserstoff auf, ohne Sauerstoff zu verlieren, das Isatin nimmt 2 At. Wasserstoff auf und verliert zugleich 1 At. Sauerstoff.

Das Isatyd ist in Wasser kaum löslich. Beim Erhitzen im Röhrchen zersetzt es sich unter Hinterlassung schwerverbrennlicher Kohle. An offener Luft brennt es mit leuchtender Flamme. In Ammoniak löst sich das Isatyd

mit rother Farbe auf, die aber allmählig verschwindet, worauf die Lösung gelb erscheint. Von Kali wird es mit dunkelrother, beim Erwärmen gleichfalls verschwindender Farbe gelöst; die Lösung setzt beim Erkalten ein krystallisirendes Salz ab. Wird die Lösung mit Salzsäure versetzt, so erhält man eine gelbe flockige Fällung.

Sulfisatin. Leitet man Schwefelwasserstoffgas durch eine Lösung von Isatin in Alkohol, so wird die Flüssigkeit allmählig hellgelb und trübt sich zugleich durch ausgeschiedenen Schwefel. Hat man eine warme Lösung angewandt, so scheidet sich der Schwefel nach dem Erkalten bisweilen in deutlichen Krystallen ab. Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit wird beim Vermischen mit Wasser milchig getrübt und setzt einen gelblich-weissen flockigen Niederschlag ab, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit zu weichen Klumpen von bräunlicher Farbe zusammenballt. Lässt man die alkoholische Lösung vor dem Vermischen mit Wasser lange am Lichte stehen, so nimmt sie eine röthliche Farbe an und der bei Zusatz von Wasser entstehende Niederschlag fällt dann bräunlichroth aus. Beim Trocknen in einer Temperatur von 110° wird der Niederschlag in jedem Falle bräunlich oder ziegelroth. Dieser Niederschlag enthält Schwefel. Bei der Analyse der Verbindung wurde zwischen das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat ein Rohr mit Bleisuperoxyd eingefügt; es bildeten sich jedoch keine sichtbaren Mengen von schwefelsaurem Bleioxyd.

Die Analyse gab folgende Resultate:

S	24,70 — 24,27	3	=	603,5	26,7
C	53,51	16	=	1200,0	53,2
H	3,40	12	=	74,8	3,3
N		2	=	177,0	7,8
O		2	=	200,0	

Indessen ist der gefundene Schwefelgehalt um 2 p. c. zu gering. Ist die obige Formel richtig, so könnte man das Sulfisatin betrachten als eine der Isatinsäure entsprechende Verbindung von 1 Atom Schwefelwasserstoff mit 1 Atom Isatin, in welchem 2 Atome Sauerstoff durch 2 Atome Schwefel vertreten wären. Jedenfalls verdient diese Verbindung eine genauere Untersuchung, wobei auch erklärt werden müsste, woher die Abscheidung von freiem Schwefel bei der Bildung des Sulfisatins rührt, die zu bedeutend ist, als dass sie als eine zufällige Erscheinung betrachtet werden könnte. In Kali löst sich das Sulfisatin, die Lösung setzt beim Erkalten ein krystallinisches Salz ab. *(Journ. für prakt. Chem. XXIV. p.* 1 — 18.)

Wackenroder über die Idiotypie organischer Körper.

Die organischen Körper, welche nicht krystallisiren, bilden beim Verdunsten ihrer Lösungen entweder ganz gleichartige, strukturlose Rückstände, oder gewisse Gestaltungen z. B. eigenthümlich begrenzte, mit besonders vertheilten Rissen versehene Flecke u. s. w., die sich unter dem Mikroskop beobachten lassen und den verschiedenen Körpern eigenthümlich zu sein scheinen. Jene, z. B. Gummi, Leim u. s. w. nennt der Verf. syntypisch-amorphe, diese idiotypisch-amorphe. Beispiele solcher Idiotypie sind folgende:

Eine wässrige Lösung des orientalischen Kino hinterlässt einen braunen, unter dem Mikroskope undurchsichtigen Fleck, der am Rande stärker ist als in der Mitte. Es zeigen sich darin, besonders am Rande, einzelne unzusammenhängende Risse, welche, nur zuweilen zu Spalten sich erweiternd, dreiarmige Sterne bilden, deren Arme unter 120° gegen einander gerichtet sind; oder es ist auf die Mitte einer etwas gekrümmten Linie eine dritte von der halben Länge der erstern unter fast 90° gerichtet. Wo die Risse in Spalten übergehen, biegen sich die drei Linien so aus einander, dass sie eine Oeffnung von dem Ansehen eines Blutegelbisses darstellen. Man kann sich vorstellen, dass die Oeffnung entstehe durch das Zusammentreten der Scheitel von drei Hyperbeln. — Lässt man eine weingeistige Lösung des Jalappenharzes auf der Glastafel freiwillig verdunsten, so bildet sich eine farblos durchsichtige runde Scheibe mit ausgeschweiftem, aber doch scharf begrenztem durchsichtigem Rande. Sie ist ohne bestimmten Mittelpunct und ganz angefüllt mit kreisrunden durchsichtigen Bläschen, die zum Theil in einander verflösst sind und zuweilen im Centrum einen dunkeln Punct zeigen. — Anders erscheint der Rückstand von einer alkoholischen Lösung des Colophonium, dessen Peripherie nur durch isolirte kreisrunde Bläschen bezeichnet ist. Nach der Mitte des Fleckes zu sind die Bläschen so klein und liegen so dicht neben einander, dass sie das Sehfeld verdunkeln. Man bemerkt daran eine lineare Reihung, und dieser Ablagerung des Harzes kann man es zuschreiben, dass der mittlere Theil des Fleckes unter dem Mikroskope dunkelblau erscheint. — Lässt man eine gemischte Lösung des Jalappen- und Fichtenharzes verdampfen, so zeigt sich der Rückstand von einer Beschaffenheit, die theils dem erstern, theils dem letztern Harze zukommt, namentlich ist der Rand des Fleckes durch dicht neben einander gelagerte Bläschen begrenzt. Es wäre vielleicht möglich, eine Beimischung von Colophonium im Jalappenharze auf diese Weise zu entdekken, wenn man nämlich eine Gleichförmigkeit in der Stärke des Weingeistes und der Lösung beobachtete.

Unter die ausgezeichnet idiotypischen Körper gehören die Huminsäure und Eichengerbsäure.

Unter Huminsäure versteht der Verf. die aus dem ächten nordteutschen Pechtorfe durch schwache alkalische Lauge ausziehbare Torfhuminsäure, die ihm ganz eigenthümlich zu sein scheint und die er auch in seiner „Characteristik der organischen Säuren" zu Grunde gelegt hat. — Lässt man einen Tropfen der mit heissem Wasser bereiteten Lösung des Huminsäurehydrats auf einer Glastafel langsam verdampfen, so hinterbleibt eine bräunliche durchsichtige gummiartige, entweder ganz gleichförmige oder, bei etwas beschleunigter Verdampfung, aus concentrischen kreisrunden Lagen bestehende amorphe Masse. In dieser zeigen sich unter dem Mikroskope nur unregelmässige Risse. Erfolgt die Verdampfung aber rasch, z. B. auf einer erwärmten Eisenplatte oder in einem geheizten Stubenofen, so bilden sich auf dem kreisrunden Flecke der Huminsäure noch concentrisch-strahlige Auswüchse, die ganz das Ansehen einer Vegetation oder auch einer Meduse haben. Dieses Gebilde ist constant, obgleich bald mehr, bald weniger vollkommen entwickelt, je nach der Concentration der Lösung, nach ihrer Quantität und dem Temperaturgrade von etwa 50°. In ihrer Peripherie zeigt die Scheibe nämlich die stärkste Lage von Huminsäure. Der peripherischen Lage folgen nach dem Centrum der Scheibe zu schwächere und zuletzt vollkommen zirkelrunde Lagen der Huminsäure, bis die innerste meistens wieder stärker erscheint und einen fast ganz leeren Kreis als das Centrum der Scheibe einschliesst. Von der innersten Lage nun gehen Radien aus, die, über die übrigen Lagen hinweg, manchmal bis in die Peripherie hineinreichen und sich hier auch wohl in Knöpfen von der Gestalt der Blattknospen endigen. Die Radien müssen in Folge der Anhäufung von Wärme gegen das Ende der Verdampfung plötzlich über die bereits trocken gewordene Unterlage von Huminsäure hinweg geschoben worden sein. Sie erscheinen unter dem Mikroskope finger- oder handförmig, oft dichotomisch, immer vollkommen regelmässig gegliedert. Die Gliederung ist durch völlig gleichmässige elliptische Querrisse der Strahlen bewirkt. Die Risse sind unter einem spitzen Winkel gegen die Peripherie der Scheibe gestellt, weshalb sie auch das Licht nicht durchlassen. Aus ihrer Richtung folgt auch, dass die Radien als Flüssigkeitsstrahlen aus dem Mittelpunkte des austrocknenden Flekkes hervorschossen und auf ihrem Wege zur Peripherie der Scheibe Huminsäure zurückliessen. In den knospenförmigen Endpunkten, so wie auch in der Gliederung der Strahlen, zeigen sich bei starker Vergrösserung kleine körnerartige Puncte, die sich fast wie die Knöpfe des Schimmels ausnehmen. — Trocknet das feuchte Hydrat der Huminsäure, das der Verf. als ᵇHuminsäure unterscheidet, ein, so bildet die Huminsäure unregelmässige Stücke.

Indessen unter günstigen Umständen, z. B. wenn das Eintrocknen auf einem ausgebreiteten Filter oder nach Anrühren mit Wasser auf einer Glastafel erfolgt, zeigt die trockne Huminsäure eine ziemlich regelmässige Absonderung.

Die dunkelbraune Lösung der bHuminsäure in Weingeist hinterlässt beim Verdampfen die Huminsäure in ganz anderer, aber nicht minder charakteristischer Form. Erfolgt das Verdampfen einer grössern Menge der Lösung langsam, z. B. in einer flachen Schale, so hinterbleibt die Huminsäure als eine pechschwarze, stark glänzende amorphe Masse in vielen einzelnen abgesonderten abblätternden Stücken. Die Hauptabsonderungsebenen sind parabolisch und hyperbolisch. — Verdampft ein Tropfen der Lösung auf einer Glastafel freiwillig und langsam an der Luft, so hinterbleibt ein mehr oder weniger kreisrunder durchsichtiger Fleck von brauner Farbe, der aber am Rande viel schwächer gefärbt ist als in der Mitte. Hier hat sich offenbar die Huminsäure angehäuft, ohne jedoch einen Centralpunct oder verschiedene concentrische Lagen zu bilden. Bei hinreichender Vergrösserung erkennt man in der Mitte des Fleckes sich durchkreuzende Risse, die zum Theil übergehen in weite, auch dem unbewaffneten Auge leicht bemerkbare parabolische und hyperbolische Spalten, deren Schenkel sich auskeilen. Bewirkt man aber eine schnelle Verdampfung dadurch, dass man die Glastafel in einen geheizten Stubenofen legt, so hinterbleibt ein durchsichtiger, unter dem Mikroskope aber nur durchscheinender, schön gezeichneter kreisförmiger Fleck. In demselben bemerkt man eine nur schwach gefärbte kleine Centralscheibe, worin sich feine Risse befinden, die sich durchkreuzen, aber wenig oder gar nicht zu Spalten erweitern. Der Rand der Centralscheibe ist nicht scharf abgeschnitten, sondern wird begrenzt durch die unteren, scharf gekrümmten Bogen der 60-, 70- und mehrzähligen keilförmigen Spalten, welche strahlenförmig gegen die Peripherie des kreisrunden Fleckes auslaufen, sich aber nur bis auf etwa die Hälfte des Halbdurchmessers erstrecken und als die Schenkel von Parabeln darstellen, deren Scheitel in der Centralscheibe liegen. Der peripherische Theil des Fleckes ist zum Theil nur feinrissig und enthält die dreiarmigen Sterne, welche oben beim Kino erwähnt wurden. Der äusserste peripherische Theil ist scharf begrenzt und bildet die dünnste Lage, ist daher am meisten durchscheinend. Der Fleck auf der Glastafel im Ganzen macht bei flüchtiger Betrachtung den Eindruck mancher sternförmig krystallisirter Mineralien, wie z. B. des Wawellits.

Eichengerbsäure. — Man erhält durch Uebergiessen des Galläpfelpulvers, welches zuvor mit Aether unvollständig ausgezogen worden, mit sehr starkem Alkohol im Verdrängungsapparate einen dunkelbraunen Auszug, der bei langsamer Verdampfung, ausser Gerbsäure, auch eine nicht ganz geringe Menge krystallinischer Körner absetzt. Diese sind aber nichts An-

deres als eine unreine Gallussäure oder Ellagallussäure, von welcher auch die nach PELOUZE mit wasserhaltigem Aether aus Galläpfeln ausgezogene und gewaschene Eichengerbsäure vielleicht niemals vollkommen frei ist. Wenigstens wurde selbst in der sehr sorgfältig dargestellten Gerbsäure eine Spur Gallussäure auf die Weise entdeckt, dass man der frischen wässrigen Lösung der Gerbsäure eine hinreichende Menge frischer Hausenblaselösung und dann so viel Kochsalzlösung hinzufügte, bis die Flüssigkeit klar filtrirt und nun auf Gallussäure geprüft werden konnte. Die bekannte Ausfällung der Gerbsäure mit einem Stück frisch enthaarten Felles ist aus dem Grunde ungenügend, weil kleine Mengen von Gallussäure durch einen Rückhalt von Kalk in dem Falle ebenfalls mit niedergeschlagen werden. Der Uebergang der reinen Gerbsäure in Gallussäure durch den blossen Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffes ist übrigens ganz unbedeutend und findet eigentlich nur beim Schimmeln der wässrigen Lösung statt.

Verdampft ein Tropfen der frisch bereiteten wässrigen Lösung der reinen Eichengerbsäure auf einer Glastafel an der Luft, so hinterbleibt ein farbloser durchsichtiger Fleck einer vollkommen amorphen Substanz. Der Rand ist scharf begrenzt und nicht merklich dicker als das Innere der ganz gleichförmigen Scheibe. Der Fleck erscheint sehr rissig und, abgesehen von der Regelmässigkeit, ähnlich einem Spinnengewebe. Lange Risse sind durch kürzere Querrisse mit einander verbunden und dadurch entstehen Trapeze und unregelmässige Dreiecke. Die Linien sind aber keine geraden, sondern da, wo sie sich berühren, sind sie nach einer parabolischen Linie gekrümmt. Sie können daher als Schenkel einer Parabel angesehen werden. Am Rande der Scheibe erweitern sich die Risse zu gleichweiten Spalten, wodurch eben die grössere Dicke der abgelagerten Gerbsäure sich ankündigt, die hier zuweilen in trapezoïdischen Stücken abgesondert erscheint. Kleine eckigrunde Punkte treten in der homogenen Scheibe hie und da einzeln hervor. Entweder sind sie zufällig angehäufte Gerbsäure oder auch Gallussäure. Wird die Verdampfung auf der Glastafel durch Wärme beschleunigt, so sammelt sich im Centrum der Scheibe die Gerbsäure gewöhnlich in grösserer Menge an und bildet einen Hügel, welcher stark rissig und gelblich gefärbt ist. Von ihm aus gehen in ziemlich gleicher Entfernung von einander Risse zur Peripherie, welche durch gebogene Querrisse mit einander verbunden sind und durch diese so unterbrochen werden, dass die Strahlen auf den Bogen der Querrisse meistentheils sich fortsetzen. Die Scheibe erscheint deshalb ziemlich regelmässig und dicht gegittert. Die Gerbsäure springt auch leicht vom Glase ab und bildet trapezoïdische Stücke, gleich der Gerbsäure, die man erhält beim Abdampfen ihrer wässrigen Lösung in einer Schale unter dem Recipienten der Luftpumpe zur Entfernung des anhängenden Aethers.

Sie erscheint dann, wie bekannt, als eine gelbliche, sehr rissige Masse, die sehr leicht zu Stücken zerbröckelt, an denen man nicht selten eine trapezische Form erkennen kann. — Die weingeistige Lösung der Eichengerbsäure hinterlässt auf der Glastafel einen Fleck, welcher dem von der wässrigen Lösung fast ganz gleich ist. Er unterscheidet sich nur dadurch, dass die Risse sich fast sämmtlich zu Spalten erweitert haben. Deshalb blättert die trockne Gerbsäure auch sehr leicht ab. Befördert man die Verdampfung des Weingeistes durch Wärme, so läuft der Rand des Fleckes meistens stark aus. Der innere, grössere Theil desselben ist farblos durchsichtig und von sehr feinen langen Rissen durchzogen. Diese Risse bilden zuweilen grosse parabolische Linien, meistens gehen sie aber strahlenförmig von der Peripherie zum Mittelpunkte. Im Rande des Fleckes ist die Gerbsäure zu einer dicht gekräuselt rissigen Masse angehäuft, deren Risse zuweilen vollkommen schneckenförmig gewunden sind. Uebrigens zeigen sich auch in diesen Rückständen zuweilen eckigrundliche Körner. (*Journ. für praktische Chem. XXIV. p.* 18—28.

A. Larocque über die Bildung der Gallussäure.

Bekanntlich hat Robiquet angegeben, dass sich die Gallussäure auch ohne Luftzutritt im Galläpfelaufgusse bilden könne, durch einen Gährungs-(Faulungs-) Process, der von einem in den Galläpfeln enthaltenen Fermente abhänge. Diese Art der Gallussäurebildung ist durch Laroque's Versuche zur Gewissheit erhoben worden. In allen diesen Versuchen bediente sich der Verf. des schwefels. Chinins um die Gerbsäure zu fällen; er nahm stets 5 Gr. der Flüssigkeit, verdünnte sie durch 10 Gr. Wasser, setzte einen Ueberschuss von schwefels. Chinin zu, liess 24 St. stehen, sammelte dann den Niederschlag auf einem mit Salzs. gewaschenen Filter, trocknete und wog ihn.

Der erste Beweis des Robiquet'schen Salzes wurde dadurch geführt, dass der Verf. zeigte, dass alle antiseptischen Körper die Anwendung des Gerbstoffs in Gallussäure verzögere oder hindere. Am Bedeutendsten wirken in dieser Beziehung Alkohol, Quecksilberoxyd, Salpeters., Salzs., Brom, Terpentinöl, Creosot, Oxals., Essigs., Blausäure. Schwächer wirken arseniks. Natron und Quecksilberchlorid, gar nicht Campher, Citronensäure, Zinnober, Weinsäure scheint sogar begünstigend zu wirken. Man verfuhr dabei so, dass man 20 Gr. Galläpfelpulver mit 110 Gr. Wasser anrührte, eine Portion rein liess, die andere mit resp. 50 Gr. Alkohol, 1 Gr. Quecksilberoxyd, 1 Gr. kryst. arseniks. Natron, 5 Gr. Aetzsublimat, 6 Tropf. Kreosot, 30 Tropf. Terpentinöl, 6 Decigr. Citronens., 6 Decigr. Weins., 20 Tropf.

Holzessigs., 12 Tropf. Schwefels., 12 Tropf. Salzs., 17 Tropf. Brom, 12 Tropf. Blausäure versetzte, nach 7 Tagen von allen diesen Flüssigkeiten 5 Gran wegnahm, durch schwefels. Chinin fällte und die Mengen des erhaltenen Niederschlags verglich. Er war natürlich am unbedeutendsten bei der weinsäurehaltigen und der reinen Flüssigkeit, am bedeutendsten bei Anwendung der kräftigsten antiseptischen Mittel.

Man brachte in eine Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel 10 Gr. durch Aether erschöpfte Galläpfel, 5 Gr. Gerbstoff und 123 Gr. Wasser, füllte die Flasche damit ganz an, verschloss und lutirte sie und liess sie bei 6—10° einen Monat lang stehen. Es hatte sich ohne alle Gasentwickelung und Schimmelbildung die Gerbs. in Galluss. verwandelt.

Bei der Bildung der Galluss. setzt sich ein gelblichweisses oder graues Pulver ab, welches aus kleineren Kügelchen besteht, als das Bierferment, aber fast alle Eigenschaften desselben hat.

Die Verwandlung der reinen Gerbsäure in Gallussäure auch an der Luft wird durch Gegenwart des durch Aether ausgezogenen Galläpfelpulvers sehr beschleunigt, wie folgende Versuche zeigen: Den 27. August 1840 nahm man 10 Gr. durch Aether ausgezogene Galläpfel, 5 Gr. Gerbsäure und 110 Gr. Wasser. Die Normalflüssigkeit enthielt ebenfalls auf 110 Gr. Wasser 5 Gr. Gerbsäure. Man liess diese mit einem durchlöcherten Papier bedeckten Flaschen bis zum 21. September stehen, nahm dann aus jeder derselben 1 Gr. und goss einen Ueberschuss von schwefelsaurem Chinin zu. Man erhielt aus der Flüssigkeit, worin sich die Galläpfel befanden, keinen Niederschlag. Die Normalflüssigkeit gab dagegen einen reichlichen Niederschlag.

Den 23. Sept. brachte man in eine Flasche mit weiter Mündung von 125 Gr. Rauminhalt 5 Gr. Gerbstoff, 5 Gr. durch Aether ausgezogene Galläpfel und 100 Gr. destillirtes Wasser und setzte diess bis zum 7. November dem Luftzutritte aus. In eine zweite Flasche setzte man auf dieselbe Menge von Wasser und Galläpfeln 8 Gr. Gerbsäure, und endlich in eine dritte Flasche 15 Gr. Gerbsäure zu. Den 7. Nov. fällte man 5 Gr. aus jeder dieser Flüssigkeiten und erhielt ganz gleiche Gewichte von gerbsaurem Chinin, nämlich 0,04 Cgr. Endlich wurden noch zwei andere Versuche mit 5 Gr. Gerbstoff, 128 Gr. Wasser und 5 Gr. durch Aether ausgezogenen Galläpfeln angestellt und gaben nach einem einmonatlichen Zusammensein 0,04 Cgr. gerbsaures Chinin, während zwei andere, dieselben Dosen enthaltende Flüssigkeiten, nämlich 5 Gr. Gerbstoff und 128 Gr. Wasser, ohne Galläpfel 0,30 Cgr. gerbsaures Chinin gaben. Diese vier Flüssigkeiten waren denselben Tag bereitet und denselben Einflüssen ausgesetzt worden.

Das Galläpfelpulver wirkt in der That auch auf Zuckerlösung ganz wie Ferment, d. h. es bedingt die Verwandlung des Zuckers in Kohlens. und

Alkohol; dabei ist zu hohe und zu niedere Temp. ebenfalls nachtheilig. Der Versuch gelingt am besten bei einer Temp. von 18—20° d. Anwendung eines Gemenges aus 1 Th. Galläpfeln, 4 Th. Zucker, 7 Th. Wasser. Der Verf. stellte auch mehrere Versuche an, die andererseits beweisen sollen, dass Bierhefe und Muskelfleisch umgekehrt auch die Gallusgährung einleiten können. In der That zeigte nämlich Chininlösung in den mit Bierhefe und besonders mit Fleisch versetzten Gerbstofflösungen eine Abnahme des Gerbstoffgehalts an. (Liebig bemerkt indessen in den Ann. d. Ch. u. Pharm. XXXIX, S. 98. darüber, dass wegen der Verbindbarkeit der Gerbsäure mit Kleber und thierischer Gallerte hieraus kein sicherer Schluss gezogen werden könne; so wie auch Lar. jedenfalls zu weit gehe, wenn er, weil seine Versuche eine gewisse Bildungsweise der Galluss. beweisen, jede andere für unrichtig erkläre, wie z. B. die von Liebig besonders hervorgehobene Bildung durch Verwesnng an der Luft. Eine concentrirte Gerbstofflösung gährt, oder fault eben so wenig, als eine conc. Zuckerlösung, wohl aber kann sie an der Luft unter Schimmelbildung zu Galluss. verwesen). *(Journ. de Pharm.* **1841.** *Avr. p.* **197—212***).*

Wackenroder über die Metamorphose der Eichengerbsäure in ihrer wässrigen Lösung.

Der Verf. hat drei verschiedene Lösungen der von anhängendem Aether befreiten Gerbsäure 7 Monate lang, vom October bis Mai, in einem ungeheizten Zimmer ruhig stehen lassen und dann vor einiger Zeit untersucht.

Die eine dieser Lösungen war ziemlich stark und enthielt, als sie der Selbstentmischung überlassen wurde, fast 2 p. c. Gerbsäure aufgelöst. Sie war aber zuvor 12 Stunden lang in einer offenen Digerirflasche gekocht worden, während von Zeit zu Zeit das verdampfende Wasser ersetzt wurde. Sie erlitt beim Kochen fast gar keine Veränderung. Ihre ursprüngliche schwach gelbe Farbe nahm nicht merklich zu, und nur eine kleine Menge von Gallussäure konnte nach der angeführten Fällungsmethode für die Gerbsäure darin entdeckt werden. Die Lösung blieb nun in einer halb damit angefüllten, gut verkorkten Flasche die bemerkte Zeit hindurch ruhig stehen. — Sie zeigte sich alsdann fast gar nicht verändert. Ihre weingelbe Farbe war dieselbe geblieben. Sie war noch völlig klar und nur einige graue runde Körper lagen auf dem Boden der Flasche, rührten aber offenbar her von dem grünlichen Schimmel, der sich am Korke der Flasche innerhalb derselben erzeugt hatte. Ein Tropfen der Flüssigkeit hinterliess bei langsamem Verdampfen auf einer Glasplatte einen durchsichtigen gleichartigen Fleck. In dem etwas stärkern Rande desselben zeigten sich unter dem Mikroskope die Risse, welche die Gerbsäure auszeichnen. * In dem gleichartigen Felde der Scheibe fanden sich aber auch längliche oder eckigrunde Körner zerstreut, als Zeichen der Gegenwart von Gallussäure, deren Menge grösser erschien als in dem Rückstande einer frischen Lösung der Gerbsäure. Bei der chemischen Prüfung der Flüssigkeit mit Hausenblasenlösung entstand ein sehr

---

* Vergl. Centralbl. 1841, S.

starker weisser flockiger, in Salmiak unlöslicher Niederschlag von gerbsaurem Glutin, und der durch essigsaures Eisenoxyd hervorgebrachte schwarze flockige Niederschlag wurde von einem Uebermaasse des Fällungsmittels nicht wieder aufgelöst. Hieraus erhellt, dass die Gerbsäure sich unverändert erhalten hatte. Ingleichen zeigte dieses das schwefelsaure Chinin, welches einen copiösen, ganz weissen Niederschlag bewirkte. Auch wurde durch überschüssiges kohlensaures Ammoniak ein sehr starker weisser Niederschlag darin hervorgebracht, während die Flüssigkeit an ihrer Oberfläche bald braun wurde, woraus auf das Vorhandensein einer nur kleinen Menge von Gallussäure geschlossen werden konnte. Das bessere und zuverlässige Mittel zur directen Prüfung der Gerbsäure auf Gallussäure, der saure kohlensaure Kalk, bewies durch die im Ganzen geringe blaue und nach Zusatz von Säuren schön rothe Färbung der Flüssigkeit ebenfalls, dass nur eine kleine Menge von Gallussäure, welche durch den Kalk in Gallerythrosäure übergeführt wird, der Gerbsäure beigemischt war.

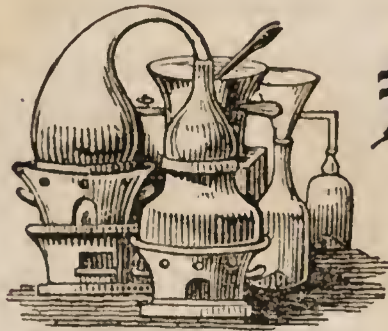
Die zweite der lange gestandenen Lösungen war stärker verdünnt als die erstere. Sie enthielt etwa $\frac{2}{3}$ p. c. Gerbsäure und war ebenfalls zuvor 8 Stunden lang unter Ersatz des Wassers gekocht worden. Sie hatte sich nur ein wenig gelblich dadurch gefärbt und wurde dann in einem nur mit Papier lose verstopften Glase hingestellt. — Sie erschien nach Verlauf der angegebenen Zeit ganz und gar verändert, indem sie eine schwarzbraune Farbe angenommen und einen starken Byssus abgesetzt hatte. In dünner Lage war sie mit dunkelbrauner Farbe durchsichtig und ausserdem vollkommen klar. Beim Verdampfen auf der Glastafel hinterliess sie einen Fleck, der einen markirten braunen Rand, aber ein fast ganz farbloses Feld zeigte. Letzteres erschien bei der Vergrösserung ohne alle Risse, aber besäet mit einer Menge kleiner glänzender eckigrunder und länglicher, offenbar krystallinischer Körper, die nichts Anderes als Gallussäure sein konnten. Der Rand dagegen erschien braun, undurchsichtig und rissig. Die Risse aber waren nicht die der Gerbsäure, sondern es zeigten sich die der Huminsäure angehörenden Spalten, wenn gleich nicht vollkommen von der parabolischen Gestalt, wie sie die reine Torfhuminsäure darbietet. Die sich auskeilenden Schenkel der Parabeln waren der Mitte des Kreises zugewandt. Geprüft mit einer gestandenen wässrig-weingeistigen Lösung der Hausenblase, gab die Flüssigkeit durchaus keine Trübung. Mit einer frischen wässrigen Abkochung der Hausenblase entstand aber ein starker zähflockiger Niederschlag, der nicht von Weingeist, aber wohl von Essigsäure und von Salmiak aufgelöst wurde. Dieses Verhalten der Flüssigkeit zeigte die Anwesenheit von Huminsäure, aber die Abwesenheit der Gerbsäure bestimmt an. Die vollständige Verwandlung der Gerbsäure in Huminsäure nebst einer sehr geringen Menge von Gallussäure ging auch daraus hervor, dass essigsaures Eisenoxyd einen dunkelbraunen flockigen Niederschlag in der Flüssigkeit hervorbrachte. Durch Schütteln der Flüssigkeit mit gereinigter Knochenkohle oder mit Holzkohle nebst ein wenig Salzsäure wurde zwar, wie es von der Huminsäure zu erwarten war, diese sogleich, und zwar vollständig gefällt; indessen konnte in der abfiltrirten Flüssigkeit die Gegenwart von Gallussäure mittelst essigsauren Eisenoxyds nur zweifelhaft wahrgenommen werden.

Eine dritte wässrige Lösung derselben Eichengerbsäure, von gleicher

Concentration mit der vorhergehenden, war unter denselben Umständen dem Zutritte der Luft ausgesetzt gewesen, vorher aber nicht gekocht worden. In dieser Abweichung nun scheint der Grund zu liegen, dass die Gerbsäure nicht in Huminsäure, sondern, und zwar lediglich und vollständig, in Gallussäure übergegangen war, indem die Verdünnung der Lösung eine Metamorphose der Gerbsäure überhaupt zuliess. — Die ursprünglich ganz farblose Flüssigkeit batte nach siebenmonatlichem Aufbewahren eine weingelbe Farbe angenommen, und, wenn gleich durchaus klar, enthielt sie doch einen starken Byssus am Boden des Gefässes abgesetzt. Bei langsamem Verdampfen eines Tropfens der klaren Flüssigkeit auf einer Glastafel hinterblieb ein Fleck, dessen Rand dem blossen Auge als ein gelblicher Wulst, dessen Feld aber fast leer erschien. Unter dem Mikroskope zeigte sich aber das letztere bedeckt mit wasserhellen, büschelförmig strahligen Krystallen ohne gemeinsames Centrum, die sich jedoch grösser darstellten, wenn die Verdampfung der Flüssigkeit bei einer Temperatur zwischen 30 und 40° erfolgt war. Der wulstige Rand des Fleckes bestand lediglich in einem Kranze büschelförmiger gelblicher Krystalle, welche derselben Grundform, nämlich einem geraden rhombischen Prisma angehörten, die der Gallussäure zukommt. Eine amorphe Substanz liess sich in dem Flecke gar nicht und nur dann an der äussersten Peripherie des Kreises bei starker Vergrösserung einigermaassen entdecken, wenn das Verdampfen mit Anwendung von Wärme beschleunigt worden. Uebrigens bestätigte auch die chemische Prüfung der Flüssigkeit vollkommen die Richtigkeit der mikroskopischen Untersuchung, welcher zufolge nur allein Gallussäure aus der Gerbsäure entstanden war. Eine frische wässrige Lösung der Hausenblase brachte nicht die mindeste Trübung in der Flüssigkeit hervor. Essigsaures Eisenoxyd, im Uebermaasse angewandt, löste den entstandenen schwarzblauen Niederschlag sogleich vollkommen klar wieder auf, und erst nach ein paar Tagen setzten sich aus der braunrothen Flüssigkeit braune Flocken von huminsaurem Eisenoxyd ab. Schwefelsaures Chinin machte die Flüssigkeit nur schwach opalisirend, und erst nach langem Stehen setzten sich bräunlich-weisse Flocken in sehr geringer Menge daraus ab. Da nun auch die wässrige Lösung der Huminsäure mit schwefelsaurem Chinin einen copiösen bräunlich-weissen Niederschlag hervorbringt, so ist anzunehmen, dass jene wenigen Flocken durch die Huminsäure bewirkt wurden, welche die Flüssigkeit gelblich färbte. Der kleinste Zusatz von Gerbsäure zu der Flüssigkeit bewirkte, dass durch das schwefelsaure Chinin sogleich eine flockige Trübung entstand. Mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak vermischt, blieb die Flüssigkeit vollkommen klar, auch bei mehrtägigem Stehen, während ein geringer Zusatz von Gerbsäure die Bildung weisser Flocken veranlasste. Die ammoniakalische Flüssigkeit wurde aber, dem Verhalten der Gallussäure völlig entsprechend, bald auf der Oberfläche dunkelgrün und später braun gefärbt. Ausserdem reagirte die Flüssigkeit stark sauer, und Kali entwickelte keine Spur von Ammoniak daraus. Sie hinterliess beim Verdampfen $\frac{3}{4}$ p. c. gelbliche Gallussäure, indem ihr ursprüngliches Volumen sich bei dem leichten Verschlusse der Flasche ungefähr bis zur Hälfte vermindert hatte. *(Journ. für prakt. Chem. XXIV. p. 28—34.)*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



23. October 1841. №. 46.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Pharmacopoea Badensis. Heidelbergae, 1841.

Es ist dies die erste Landes-Pharmacopoe für das Grossherzogthum Baden, welche am 1. November d. J. in Kraft treten wird, und sind durch eine der Pharmacopoe vorgedruckte Verordnung die Apotheker Badens verpflichtet, sich ein Exemplar derselben für den Preis von vier Gulden Rheinisch anzuschaffen. Die bis dahin vorgeschriebene Preussische, und zur Ergänzung derselben die Hamburgische Armen-Pharmacopoe treten von da ausser Wirksamkeit. Das Erscheinen einer neuen Pharmacopoe für einen kleinen Landestheil Deutschlands wird an und für sich von vielen Aerzten und Apothekern Deutschlands nicht als ein besonders freudiges Ereigniss begrüsst werden, weil dadurch die Realisirung eines vielseitig ausgesprochenen Wunsches nach einer allen deutschen Bundesstaaten gemeinsamen Pharmacopoe immer weiter hinausgeschoben zu werden scheint. Dass der Realisirung dieses Wunsches zur Zeit noch wesentliche Hindernisse entgegenständen, kann eigentlich nicht behauptet werden, denn, wenn die verschiedenen in neuerer Zeit erschienenen Landes-Pharmacopoeen mit der Preussischen verglichen werden, so zeigen sie sich dem wesentlichen Inhalte auch mit derselben, und unter einander in guter Uebereinstimmung, wodurch dann zugleich die Nachtheile und Unbequemlichkeiten, die mit den besondern für kleine Landestheile bestimmten Pharmacopoeen verbunden sind, vermindert werden. Indessen giebt es doch bei jeder Abweichungen, und muss es geben, da es ja gerade als die Aufgabe der zur Ausarbeitung einer besonderen Landes-Pharmacopoe

ernannten Commission bezeichnet werden kann, eine von den vorhandenen abweichende Pharmacopoe zu Stande zu bringen, weil, wenn eine der vorhandenen für genügend erachtet würde, diese ohne Weiteres eingeführt werden könnte. Doch wir haben hier bloss über die besondere für Baden ausgearbeitete neue Pharmacopoe zu berichten, welche, wie jede andere, die gute Meinung für sich hat, dass sie besser sei, als die anderen bereits früher vorhandenen. Auch von der Preussischen Pharmacopoe wird, dem Vernehmen nach, eine neue Ausgabe besorgt, die in kurzer Zeit erscheinen soll.

Einer zweiten, gleichfalls der Vorrede vorausgehenden, Verordnung zu Folge sollen die heftig wirkenden Arzneimittel, die in der Landes-Pharmacopoe mit † bezeichnet sind, in Gefässen aufbewahrt werden, welche entweder mit besonderer auffallender Farbe angestrichen, oder mit ausgezeichneter Schrift und oberhalb derselben mit † bezeichnet sind. Die in der Landes-Pharmacopoe mit †† bezeichneten giftigen Mittel sind in einem besondern Giftschranke zu verwahren. Wir werden später hierauf zurückkommen.

Die Vorrede benachrichtigt den Leser, dass die höchste Medicinal-Behörde im Grossherzogthume Baden schon seit einigen Jahren Vorbereitungen zu einer Badenschen Pharmacopoe getroffen, und namentlich den Prof. L. Geiger veranlasst hatte, dass er die Badensche Pharmacopoe mit der von ihm ausgearbeiteten allgemeinen auf die Weise vereinigen sollte, dass diejenigen Medicamente, welche in der Apotheke Badens vorräthig sein müssten, durch grösseren Druck ausgezeichnet würden. Geiger starb aber mitten im Unternehmen, und liess seine Universal-Pharmacopoe und die Badensche, welche damit verbunden werden sollte, unvollendet. Daher hielt es die oberste Medicinalbehörde für rathsam, eine besondere Badensche Pharmacopoe herauszugeben, die nicht mit der allgemeinen verbunden sein sollte. Die Ausführung wurde folgenden 5 Männern übertragen: Prof. J. H. Dierbach, Prof. C. Fromherz, Apotheker Dr. Ch. Fr. Haenle, Apotheker L. F. Hesse, und Privat-Docenten Dr. J. M. A. Probst. Die einzelnen Theile des ganzen Werkes wurden den Einzelnen übertragen, die Redaction des ganzen Werkes aber von Fromherz besorgt, wobei die oberste Medicinalbehörde die ganze Arbeit leitete und überwachte.

Bei Anordnung der Pharmacopoe waren folgendes die leitenden Grundsätze: Bei der Auswahl der Medicamente, welche die Pharmacopoe enthalten sollte, trachtete man dahin, die Anzahl derselben, soviel es die Umstände gestatteten, zu verringern. Doch musste auch hierin Maass gehalten werden, und es schien nothwendig, auch solche nicht völlig auszuschliessen, die, obgleich sie entbehrlich sind, doch noch in den ärztlichen Formeln vorkommen. Von völlig neuen wurden nur diejenigen aufgenommen, die sich schon lange im Gebrauche bewährt haben. Solche Substanzen, die überall zu haben sind,

in den Apotheken aber weder aufbewahrt noch gekauft zu werden pflegen, z. B. frische Früchte, Weine, Milch, Eier und andere, wurden, obgleich sie in der That zu den Heilmitteln gehören, mit Recht übergangen.

Sämmtliche Medicamente wurden in 3 Anordnungen getrennt: 1) in rohe Substanzen, 2) in käufliche Präparate und 3) in pharmaceutische Präparate, welche letzteren von den Apothekern selbst bereitet werden sollen. Bei allen dreien wurde die alphabetische Ordnung befolgt. Einige pharmaceutische Präparate jedoch, deren Anfertigung in sehr kleinen Mengen mit einiger Schwierigkeit verbunden und kostspielig ist, und die leichter aus chemischen Fabriken bezogen werden, ist auch gestattet anzukaufen, nur müssen sie mit der grössten Sorgfalt auf ihre Aechtheit geprüft werden. Einige andere Präparate sind zum gewöhnlichen Gebrauche im rohen und unreinen Zustande nicht verboten, müssen aber auch im reinen Zustande in den Apotheken vorräthig sein, sie sind daher als rohe unter den käuflichen, und auch als reine unter den pharmaceutischen Präparaten aufgeführt.

Bei der Nomenclatur wurde zwar beschlossen, den wissenschaftlichen Gebrauch zu befolgen, jedoch auch für zweckmässig und nothwendig erachtet, nicht selten davon abzuweichen. Denn hierin auch in einer Pharmacopoe strenge den Forderungen der Wissenschaft nachzukommen, stösst, wie Jedem bekannt ist, auf viele und wichtige Hindernisse. Doch liess man sich durch diese Schwierigkeiten nicht so weit ableiten, dass ganz veraltete, grösstentheils barbarische, dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft entfremdete, und den meisten heutigen Aerzten und Apothekern wegen ihres obsoleten Alterthums unbekannte und dunkle Namen Aufnahme gefunden hätten. Daher wurden zwar, einen Mittelweg einschlagend, die streng wissenschaftlichen Namen aufgenommen, mit der Modification jedoch, dass die mehr verbreiteten und gebräuchlichen Benennungen dazwischen Aufnahme erhielten, so oft ein zu strenges Festhalten Irrthümer und Verwirrungen herbeiführen konnte, oder die Namen selbst zu lang sind, als dass sie von Aerzten und Apothekern angewandt werden sollten.

Zur Vermeidung von Verwirrung und Vermengung wurden überdem bei vielen Medicamenten die Synonyme reichlich beigesetzt, wobei jedoch die völlig veralteten und schon lange obsolet gewordenen Namen übergangen wurden. Eben so wurden auch diejenigen Synonyme ausgelassen, deren Bedeutung Jeder sogleich einsieht, dem die Art der Bildung nicht unbekannt ist, was bei Niemandem der Fall sein darf, wie bei den Sauerstoffsalzen die Endigung auf *as*, z. B. *sulphas*, *phosphas*, *tartras* u. s. w., bei den Schwefel-, Chlor-, Jod-Metallen die Endigung auf *etum*, wie *sulphuretum*, *chloretum*, *jodetum* u. s. w.

Was die Beschreibung der einzelnen Medicamente betrifft, so ist bei den

pharmaceutischen, von dem Apotheker selbst anzufertigenden, Präparaten die Art der Zubereitung fast immer mit grosser Sorgfalt beschrieben und dies ist der wichtigste Theil der Pharmacopoe. Kürzer ist die Bereitung der käuflichen Präparate beschrieben worden. Bei den rohen Substanzen des Pflanzenreichs, die in unsern Gegenden vorkommen, ist die Zeit und die Art des Einsammelns, und wo es nöthig war, auch die des Trocknens angegeben. Bei allen Arzneimitteln ist überdem die Art der Aufbewahrung vorgeschrieben.

Die wichtigeren und ausgezeichneteren Charaktere, welche so vortreffliche Dienste leisten, um die vorhandenen Arzneimittel zu erkennen, und sie auf ihre gute und untadelhafte Beschaffenheit zu prüfen, sind für nöthig erachtet anzugeben. Denn es schien zweckmässiger und sicherer, diese Charaktere am gehörigen Orte in der Pharmacopoe selbst zu beschreiben, als es dem Apotheker zu überlassen, die Kenntniss derselben sich auf eine mühsame Art aus Compendien anzueignen.

Aus demselben Grunde sind auch die Vermengungen, Verunreinigungen und Verfälschungen, denen die Arzneimittel unterworfen sind, sorgfältig angemerkt, auch die Methode, sie zu erkennen und zu verbessern, beigefügt.

Dass ein grosser Theil der Extrakte mit der Real'schen Presse oder nach der Verdrängungs-Methode, andere Extrakte aber, vorzüglich die narcotischen, mit Anwendung von Weingeist zu bereiten vorgeschrieben werden, wird jetzt, wo die Vorzüge dieser Methode von Niemandem in Zweifel gezogen worden, kaum einer Entschuldigung bedürfen.

Von Zeit zu Zeit, ist beschlossen worden, Supplemente der Pharmacopoe erscheinen zu lassen, welche die neuen Entdeckungen und Verbesserungen enthalten sollen, so dass die Badensche Pharmacopoe, durch die bewährten und in Wahrheit nützlichen Entdeckungen in der Zukunft vermehrt, mit der Wissenschaft selbst fortschreiten soll.

Dies ist der wesentliche Inhalt der Vorrede, die wir wörtlich und möglichst vollständig wiedergegeben haben, weil darin die Grundsätze dargelegt worden sind, die bei Abfassung der Pharmacopoe zur Richtschnur dienten.

Wir kommen nun in unserm Berichte auf die Pharmacopoe selbst. Die erste Hauptabtheilung die rohen Stoffe, *Materiae crudae*, in 4 Unterabtheilungen: 1) *Fossilia.* 2) *Plantae et partes plantarum.* 3) *Succi plantarum gummosi, resinosi ac dulces.* 4) *Animalia et partes animalium.* Die erste Unterabtheilung enthält 4, die zweite 202, die dritte 27 und die vierte 13 Stoffe, so dass die Zahl der rohen Arzneimittel 246 beträgt. Die hier aufgenommenen 4 Fossilien sind: *Baryta sulphurica nativa, Creta alba, Graphites* und *Manganum hyperoxydatum.* Die Beschreibungen derselben sind, der erklärten Absicht gemäss, sehr ausführlich, so

dass die Form der Krystalle, Structur, Farbe, Glanz, Härte und spec. Gewicht, ferner ihr Verhalten gegen Säuren und bezeichnende Reagentien, wie ihre chemische Zusammensetzung nach Mischungs-Gewichten, endlich auch ihr Vorkommen angegeben sind, letzteres mit besonderer Berücksichtigung Badens. Bei dem Braunstein ist noch vor etwaigen Verwechselungen mit dem Hartmanganerz und dem Glanzmanganerz gewarnt worden. Den Beschluss macht bei allen die Angabe des Gebrauchs oder der Wirkung, so ist z. B. die letztere bei Graphit wie beim Braunstein: *vis antipsorica.*

In der zweiten Unterabtheilung sind die Pflanzen und Pflanzentheile streng alphabetarisch geordnet, so dass z. B. *Flores Tanaceti* und *Herba Tanaceti* abgesondert aufgeführt werden. Auch hier sind die Beschreibungen eben so ausführlich. Zuerst der botanische Name der Pflanze, Nachweisung einer Abbildung, in den bei weitem meisten Fällen sind die Abbildungen von Guimpel citirt, dann die Synonyme, Klasse und Ordnung wie Pflanzenfamilie, Vorkommen, und auch hier werden mit besonderer Berücksichtigung jener Gegenden, und hierauf Angabe der Charaktere, der vorwaltenden Bestandtheile und der Wirkung. Auch ist die Zeit des Einsammelns, die Art des Trocknens und der Aufbewahrung, wo es nöthig schien, die Beschaffenheit und häufig auch das Verhalten der getrockneten Pflanzentheile gegen charakterisirende Reagentien angegeben, und vor etwaigen Verwechselungen gewarnt.

Wir kommen nun zu den einzelnen Arzneimitteln dieser Abtheilung. Bei *Agaricus* sind als vorwaltende Bestandtheile ein scharfes Harz und Benzoësäure angeführt worden; Ref. muss hier seine Unkunde bekennen, dass Benzoësäure überhaupt sich in dem Lerchenschwamm finde, und noch mehr, dass dieselbe sogar einen vorwaltenden Bestandtheil des Lerchenschwamms ausmache, denn die dem Ref. bekannten Analysen des Lerchenschwamms von Buchholz, von Bley und von Trommsdorf erwähnen der Benzoësäure gar nicht: jedenfalls kann sie aber, wenn sie auch darin vorkommen sollte, nicht einen vorwaltenden Bestandtheil ausmachen. Als Mutterpflanzen der bittern Mandeln sind unterschieden: *Amygdalus amara Heyne*, mit kleinerer Frucht, und *A. amara Risso* mit grösserer Frucht; die Samen der letzteren sind sehr bitter und daher vorzuziehen. Vorw. Bestandth.: ein sehr mildes Oel, Amygdalin und Synaptas. Ob die mit den beiden letzten Namen bezeichneten Substanzen in irgend einer Beziehung stehen zu dem blausäurehaltigen flüchtigen Oele, welches bei der Destillation der bittern Mandeln mit Wasser erhalten wird, darüber findet sich zwar weder hier, noch bei *Aqua*, noch bei *Oleum Amygdalarum amararum* irgend eine Andeutung, wohl aber ist bei *Amygdalinum* angegeben, dass dasselbe mit Emulsin und Wasser

gemischt in Blausäure und Bittermandelöl übergehe. *Cort. Cascarillae* wird mit völliger Entschiedenheit von *Croton Eluteria* SWARTZ abgeleitet; demnach werden die Zweifel, die sich aus den Untersuchungen von SCHIEDE, v. SCHLECHTENDAL und DON dagegen erhoben haben, als beseitigt betrachtet, was wohl nicht allgemeine Zustimmung finden möchte. Chinarinden werden 4 als officinell aufgeführt, nämlich: *Cortex Chinae fuscae seu China Huamalies; Cortex peruvianus fuscus,* von *Cinchona hirsuta* RUIZ *et* PAVON. *Cort. Chinae Huanuco; China grisea seu griseo-fusca, Cascarilla negrilla,* von *Cinchona glandulifera.* RUIZ *et* PAVON. *Cort. Chinae regius; China regia; China Calisaya,* von *Cinchona angustifolia* RUIZ, und *Cort. Chinae ruber, China rubra,* von *Cinchona colorata* RAIZ. Ref. muss hier wieder gestehen, die Autoritäten nicht zu kennen, welche zu einer so bestimmten Angabe über die Abstammung der hier aufgeführten Chinarinden des Handeln berechtigen, und als nicht zu Badens Unterthanen gehörig, welche als solche vollen Glauben an die Richtigkeit dieser Angaben haben müssen, kann er bescheidenen Zweifel dagegen nicht unterdrücken; v. MARTIUS leitet z. B. die *Huamalies* von *C. purpurea R.* et *P.* ab, DELONDRE meint, dass die *Calisaya* von 3 verschiedenen Bäumen eingesammelt werde etc. Bei der Königschinarinde werden sowohl die flache (unbedeckte), als die röhrige, noch mit der Rinde versehene, Sorte als offizinell aufgeführt, der ersteren aber der Vorzug eingeräumt. Die Abstammung dieser beiden Rinden von einer und derselben Cinchona-Spezies ist nicht wahrscheinlich. Die Kirschlorbeerblätter sollen als vorwaltenden Bestandtheil Amygdalin enthalten. WIDTMANN und DENK konnten diesen Stoff daraus nicht darstellen, und auch WINCKLER erhielt aus den Kirschlorbeerblättern nur einen klaren, fast durchsichtigen, schwierig austrocknenden, nicht krystallisirbaren Bitterstoff, von einem dem Salicin ganz ähnlichen Geschmack, von dem des Amygdalins auffallend verschieden. Dieser Bitterstoff verhielt sich allerdings dem Amygdalin in der Hinsicht analog, dass er unter Mitwirkung von Emulsin bei der Destillation ein blausäurehaltiges flüchtiges Oel, oder vielmehr nur ein dem Bittermandelwasser ganz ähnliches Destillat gab, aber er war nicht Amygdalin, welches dagegen aus der Frucht des Kirschlorbeerbaums, nämlich aus den Kernen, ganz auf diese Weise, wie aus der Frucht des Mandelbaumes, aus den Mandeln, auf die gewöhnliche Weise dargestellt werden konnte. Es wäre nun interessant zu untersuchen, ob die Blätter des Bittermandelbaumes einen ähnlichen extraktiven, nicht krystallisirbaren Bestandtheil, wie die Blätter des Kirschlorbeerbaumes, enthalten, der in den Früchten beider Bäume zu krystallisirbarem Amygdalin wird. Neuere Untersuchungen, welche zu der Angabe berechtigen, dass in den Kirschlorbeerblättern wirkliches Amygdalin enthalten sei, sind Ref. wenigstens nicht bekannt. Die offizinellen Sennes-

blätter sind *Folia Sennae indicae* von *Cassia elongata* LEMAIRE LISANCOURT, einem in Arabien und Nubien einheimischen, in Ostindien aber angebauten Strauche, die *Folia Sennae Alexandrinae* finden sich nur in dem Anhange, welcher die weniger gebräuchlichen Arzneimittel enthält. Wenn die ersteren den letzteren an Wirksamkeit nicht nachstehen, worüber nur ärztliche Erfahrung entscheiden kann, so haben sie den Vorzug, im Preise bedeutend wohlfeiler zu sein, für sich. Bei *Herba Aconiti* heisst es: *sit tum recens quam siccata acerrima,* was doch hinsichtlich der letzteren wohl zu viel verlangt, aber auch durch den Zusatz gleichsam gemildert wird: *nec insipida. Polygala amara L.* wird hier bezeichnet als *planta indigena*, die sehr abwechselt, indem sie in der Ebene auf feuchten moorigen Wiesen und eben so auf trocknen bergigen Gegenden wächst; es ist also wohl diese Pflanze, welche die Pr. Pharmacopoe als *P. amarella* REICHENBACH aufgeführt hat, indem die erstere Pflanze nur auf den Gebirgen Schwedens vorkommt. *Acorus Calamus* ist *Planta peregrina, nunc quasi indigena, attamen semina non maturans.* Letzteres spricht allerdings für die Richtigkeit der ersteren Angabe, indessen ist dieselbe bekanntlich nicht unbestritten geblieben, und es haben sich bewährte und ausgezeichnete Botaniker dagegen erklärt, so dass sie wohl noch nicht als festgestellt betrachtet werden kann. Dass die Kalmuswurzel nicht, wie gewöhnlich, von der Rinde befreit oder geschält werden soll, ist sehr zu billigen, da gerade die Rinde sehr reich an dem ätherischen Oele ist. Die Rhabarberwurzel stammt von *Rheum palmatum L.* und wahrscheinlich auch von andern noch nicht hinreichend bekannten Arten. Durch die botanischen Bestimmungen von DON und von WALLICH schien es festgestellt worden zu sein, dass die eigentliche Mutterpflanze der Rhabarber eine bis dahin noch nicht bekannt gewesene Spezies, das *Rheum australe* oder *Rheum Emodi* sei, wobei es nur wahrscheinlich blieb, dass auch die Wurzel von dem in denselben Regionen einheimischen *Rh. palmatum* gleichfalls mit eingesammelt werde, indessen geschieht hier der von DON und von WALLICH beschriebenen Spezies gar keine Erwähnung. Die Färberröthe enthält zwei rothfärbende Farbstoffe.

Die dritte Unterabtheilung enthält die gummigen, harzigen und süssen Pflanzensäfte, wie Aloë, Ammoniacum, Stinkasand, Copaivabalsam, Perubalsam, Benzoë, Elemi, Euphorbium, Galbanum, Gummi Arabicum, Gummi-Gutt, Kino-Gummi, (?) Traganth, Manna, Mastix, Myrrhe, Weihrauch, Opium, Harz, natürliches Guajakharz, Drachenblut, Scammonium, Styrax, Takamahac, Terpenthin.

Die vierte Unterabtheilung umfasst die offizinellen Thiere und thierischen Theile, nämlich folgende: *Adeps suillus*, soll in eisernen Gefässen ausgeschmolzen werden, *Cantharides, Castoreum, Cera alba et flava, Colla*

piscium, Hirudines, die gesunden Blutegel können von den kranken dadurch abgesondert werden, dass man sie alle auf feuchten Lehm legt, die gesunden und kräftigen graben sich in den Thon ein, die kranken bleiben aussen zurück. *Lapides cancrorum, Mel, Moschus tonquinensis, Sevum bovinum, Sperma Ceti* und *Spongia marina.*

Die zweite Haupt-Abtheilung, *Praeparata mercabilia* überschrieben, zählt 79 Arzneimittel auf, von denen mehrere gewöhnlich wohl nicht zu den Präparaten gezählt werden, obgleich sie allerdings streng genommen Präparate sind, und mitunter sogar eine sehr kunstgerechte Zubereitung erfordern, wie die Metalle: Wismuth, Kupfer, Eisen, Quecksilber, Zinn, Zink, ferner Jod, Phosphor, Schwefel und Metalloxyde, als *Calcaria usta, Lithargyrum,* die Schwefelmetalle, als *Antimonium sulphuratum nigrum,* wogegen die Säuren und Salze, die in chemischen Fabriken bereitet werden, gewiss unbezweifelte *Praeparata mercabilia* sind. Als solche sind aber auch ferner hier aufgeführt: *Camphora raffinata, Carbo ligni, Catechu, Colophonium, Indigo, Kali carbonicum crudum, Natrium chloratum* (Kochsalz), *Natrum boricum* (Borax), *Oleum animale foetidum, Ol. Anthos, Ol. Bergamottae, Ol. Cajeputi, Ol. de Cedro, Ol. Cinnamomi sinensis, Ol. cort. Aurant., Ol. Crotonis, Ol. Jecoris Aselli, Ol. Laurinum unguinosum, Ol. Lavandulae, Ol. Lini, Ol. Neroli, Ol. Nucistae, Ol. Olivarum, Ol. Petrae, Ol. Ricini, Ol. Rosarum, Ol. Terebinthinae, Ossa usta, Pix alba, Pix navalis, Saccharum Lactis, Saccharum raffinatum, Sapo venetus, Sapo viridis, Spiritus vini, Succus Liquiritiae, Terebinthina cocta.* Dieses Bestreben, eine aufgestellte Anordnung durchaus folgerecht durchzuführen, möchte vielleicht nicht allgemeine Anerkennung finden, denn es geht doch auch hieraus hervor, dass alle unsere Eintheilungen nur künstliche sind, und scharfe Abgrenzungen nicht gestatten. So könnte man neben *Catechu* auch *Kino, Opium,* vermuthen, die aber in einer andern Abtheilung sich finden, und andererseits ist denn doch das *Oleum Petrae* nicht ein von Menschen gemachtes Präparat. Auch hier sind nicht nur die physischen und chemischen Eigenschaften der Präparate ausführlich angegeben, sondern auch die Methode der Darstellung, die letztere jedoch meistens kurz, so z. B. die Bereitung des Alauns, des Salmiaks, des Zinnobers, des Jods, des Indigo u. s. w., die Raffinirung des Zuckers u. s. w. Als Rohessig soll der durch die Schnellessigfabrikation bereitete angewandt werden. Bei der rohen Salpetersäure ist nicht angegeben, dass dieselbe auch aus dem rohen salpetersauren Natron bereitet wird. Ihr spec. Gew. ist hier 1,44 bis 1,48, in der Wirklichkeit jedoch nur 1,30 bis 1,33. *Kali nitricum purum seu depuratum,* wie es im Handel vorkommt, wird hier in Krystallen beschrieben, so dass also der als krystallinisches Pulver vorkommende oder auch der geschmolzene Salpeter, der

viel reiner ist als der krystallisirte, in den Apotheken nicht gehalten werden darf. Bei *Natrum carbonicum* geschieht der bei weitem häufigeren Bereitung desselben aus dem Kochsalze keine Erwähnung, da doch bei *Magnesia sulphurica, Natrum boricum*, *Natrum sulphuricum* etc., die verschiedenen Methoden der Gewinnung angegeben sind; es ist dies eine Ungleichmässigkeit in der Darstellungsweise der einzelnen Präparate. Bei *Oleum Jecoris Aselli* sind *album et fuscum* unterschieden, aber es ist nicht bestimmt, welches von beiden dispensirt werden soll. Die Gewinnung des *Plumbum carbonicum (Cerussa pura)* nach den beiden bekannten Methoden ist angegeben worden, in England wird aber noch ein ganz abweichendes Verfahren befolgt, durch welches ein ganz vorzügliches Bleiweiss erhalten werden soll. Wenn das Bleiweiss hier wahrscheinlich als *sal basicum, plumbum subcarbonicum* bezeichnet wird, so ist diese frühere Meinung schon längst durch Bischoff, Mulder und Bette als unrichtig nachgewiesen worden.

Die dritte Haupt-Abtheilung umfasst die *Praeparata pharmaceutica*, d. h. also diejenigen Präparate, welche von dem Apotheker selbst angefertigt werden sollen, wobei es jedoch aber auch freigestellt ist, folgende Präparate auf dem Wege des Handels anzukaufen: *Acidum aceticum, A. citricum, A. phosphoricum glaciale, A. tartaricum, Aether sulphuricus, Ammonium carbonicum, Amygdalina, Argentum nitricum fusum, Chinium muriaticum, Chinium purum, Chinium sulphuricum, Cinchonium muriaticum, Cinchonium purum, Cuprum aceticum crystallisatum, Ferrum pulveratum, Hydrargyrum chloratum mite, Hydrargyrum oxydatum rubrum, Kali causticum, Kali chloricum, Kreosotum, Morphium aceticum, Morphium muriaticum, Morphium purum, Morphium sulphuricum, Piperinum, Salicinum, Santoninum, Spiritus vini rectificatus, Spiritus vini rectificatissimus, Strychninum nitricum, Strychninum purum, Strychninum sulphuricum, Tanninum, Veratrinum.* Ob nicht mehrere Präparate aus diesem Verzeichnisse zu streichen sein möchten, soll dem Urtheile des Lesers anheimgestellt bleiben; Ref. würde seinerseits *Acidum aceticum, Aether, Argentum nitricum fusum, Hydrargyrum chloratum mite, Kali causticum, Spiritus vini rectificatus* und *rectificatissimus* und *Tanninum* in Vorschlag bringen, indem er der Meinung ist, dass der Apotheker so wenig wie möglich angewiesen werde, in seinem Laboratorium nur Säfte zu kochen, nur Salben und Pflaster zu machen.

(Schluss folgt.)

Ueber den rothen Farbstoff der *Cactus Opuntia*, von Wittstein.

Es war interessant, zu wissen, ob sich der Cochenillefarbstoff vielleicht schon aus der Cactuspflanze selbst darstellen lasse.

Der Saft der grünen Zweige von *Cactus Opuntia* wird durch Alkalien gelb, durch Säuren wieder grünlich, er entwickelt aber durch langes Stehen an der Luft, auch in der Wärme kein rothes Pigment. Auch Alkohol zieht aus den Zweigen nur ein grünes, durch Alkalien gelb werdendes Extract aus.

Ganz gleich verhält sich der Saft der unreifen Früchte, an denen zuweilen Traganth ähnliche Ausschwitzungen sich finden.

Dagegen sind die reifen Früchte blasspurpurroth gefärbt und lassen beim Setzen einen rothen, schleimigen, neutralen Saft ausfliessen. Weder Aether noch absoluter Alkohol ziehen den rothen Farbstoff aus, aber Weingeist von 80 p. c. thut diess, wenn auch nicht vollständig. Durch Wasser lässt sich die Ausziehung vollkommen bewerkstelligen. Der wässrige Auszug des rothen Farbstoffs wird von Weingeist weiss, flockig gefällt, Alkalien färben ihn gelblich, Säuren wieder roth; Salpeters. zerstört die Farbe; beim Abdampfen verändert sich der rothe Farbstoff und wird bräunlichgelb, ohne durch Säuren wiederhergestellt werden zu können. — Zinnsolution färbt die rothe Lösung violett, durch Zusatz von Alaun entsteht dann allmählig ein schmutzigvioletter Niederschlag; Alaunlösung für sich giebt selbst in einer in Zinngefässen bewirkten Abkochung der Früchte keinen Niederschlag, kohlens. Kali giebt eine schmutzigweise Fällung. — Auch der weingeistige Auszug verändert sich beim Kochen.

Man sieht also, dass der Farbstoff des Cactus ein ganz anderer ist, als der der Cochenille und ohne alle Brauchbarkeit. Er scheint in dem Insekt erst animalisirt und fixirt zu werden. Ueber diesen Vorgang könnte vielleicht, wie Buchner bemerkt, die Untersuchung des rothen Urins, welcher nach dem Genusse der rothen Cactusfrüchte secernirt wird, Aufschluss geben. (B. R. XXII p. 1—14.)

Versuche über das Verhalten des Cochenillefarbstoffs, von Wittstein.

Der Verf. stellte mit einem wässrigen Cochenilledecocte folgende Versuche an:

1) Zinnsolution (Zinn in Salzsäure gelöst) färbte dieselbe sogleich lebhaft roth, und bald setzten sich schöne rothe Flocken in grosser Menge ab, die nach dem Auswaschen und Trocknen zerrieben, einen äusserst feurigen Lack darstellten. Das Filtrat vom Zinnniederschlage hatte ebenfalls eine

reine und feurig rothe Farbe; durch fernern Zusatz von Zinnsolution trübte es sich nicht weiter, blieb überhaupt klar.

2) Alaunauflösung erzeugte in dem Filtrate Nr. 1. einen Niederschlag, fast von derselben Intensität wie der unter 6) (siehe weiter unten) erhaltene.

3) Eine Auflösung von kohlensaurem Kali (jedoch nicht im Ueberschusse zugesetzt) brachte in dem Filtrate 1) einen schön rothen, ins Violette schielenden Niederschlag hervor, der getrocknet harzartig glänzend, und zerrieben schön hellroth war.

4) Durch Alaunauflösung entstand in der Abkochung der Cochenille keine Trübung, selbst nicht nach mehrwöchentlicher Ruhe; dagegen nüancirte die Farbe des Decocts sogleich ins Violette, was besonders bei auffallendem, weniger bei durchgehendem Lichte zu erkennen war.

Diess Verhalten des Alauns gegen eine Abkochung von Cochenille befremdete, weil man in mehrern Schriften eine Vorschrift zur Bereitung des Carmins findet, nach welcher die Cochenille in einem zinnernen Kessel 6 Minuten lang gekocht, mit $\frac{1}{16}$ Alaun versetzt, noch einige Minuten gekocht, colirt und die Flüssigkeit mehrere Tage zum Absetzen des Carmins der Ruhe überlassen werden soll. Vermuthend, dass das Kochen in einem zinnernen Kessel zur Erhaltung eines Niederschlags wesentlich sei, wiederholte man den Versuch mit Alaun unter Anwendung eines solchen Gefässes, und wirklich hatte sich nach mehrstündiger Ruhe ein, jedoch höchst unbedeutender, Niederschlag abgesetzt. Die überstehende Flüssigkeit hatte anscheinend nichts von der Tiefe ihrer Färbung, welche sie gleich nach dem Kochen besass, verloren. Der auf einem Filter gesammelte und getrocknete Niederschlag sah purpurfarben aus, und hielt mit dem unter 1) erhaltenen herrlichen Lack gar keinen Vergleich aus.

5) Kohlensaures Kali verhielt sich gegen eine (im Porcellangefäss bereitete) Abkochung der Cochenille ebenso wie Alaun, mit dem Unterschiede, dass das Violett hervorstechender und die Flüssigkeit dunkler wurde.

6) Eine alaunhaltige Abkochung der Cochenille gab mit kohlensaurem Kali einen violettrothen Niederschlag, der aber dem unter 3) erhaltenen nachstand.

7) Eine alaunhaltige Abkochung der Cochenille färbte sich durch Zinnsolution sogleich heller, und bald erfolgte ein lebhaft rother Niederschlag, welcher nach 12 Stunden abfiltrirt und getrocknet wurde. An der der Luft zugekehrten Seite war er mit einem weissen Häutchen überdeckt, stellte übrigens zerrieben ein schön rothes Pulver dar, welches jedoch das Feuer des unter 1) erhaltenen nicht hatte.

Die von dem durch Alaun- und Zinnlösung entstandenen Niederschlage

getrennte, rosenrothe Flüssigkeit, ward nach abermaligem Zusatze von Zinnlösung nicht weiter getrübt, durch Alaunlösung entstand aber noch ein geringer blassrother Niederschlag. Das neuerdings erhaltene klare Filtrat war noch blass rosenroth, und erlitt sowohl durch Zinn- als auch durch Alaun-Solution anfangs keine Veränderung mehr; indessen trübte sie sich nach kurzer Zeit von selbst wieder, was sich nach mehrmaligem Filtriren immer wieder erneuerte. Die Niederschläge waren zuletzt fast weiss, und erst nach Verlauf von 3 Monaten fand keine Ausscheidung mehr statt. Die Flüssigkeit sah, da aller Farbestoff abgeschieden war, jetzt wasserhell aus, und enthielt keine Spur von Zinnchlorür mehr; das neben Alaun noch vorhandtne Zinn hatte sich in Chlorid verwandelt. Dass der Farbstoff der Cochenille allein Ursache der Trübungen war, erwies sich dadurch, dass Alaun- mit Zinnauflösung vermischt selbst nach längerer Zeit nicht unklar wurde.

Um die noch dunkeln Punkte aufzuklären, versetzte man eine Abkochung von Cochenille mit

a) Zinnchlorid; nach $\frac{1}{4}$ Stunde erfolgte Trübung;

b) Zinnsesquichlorid; sofortige Trübung;

c) Zinnchlorür; nach $\frac{1}{4}$ Stunde Trübung.

d) Ein durch Alaun- und Zinnsolution erzeugter Niederschlag in einer Abkochung der Cochenille wurde vollständig ausgewaschen und getrocknet. Ein Theil davon bis zum Weisswerden geglüht und mit Kobaltsolution vor dem Löthrohre behandelt gab keine deutliche Reaction auf Thonerde. Der Rest des Niederschlags wurde daher zur Zerstörung des Farbestoffes mit conc. Salpetersäure erhitzt, und mit Wasser verdünnt, die blassgelbe Flüssigkeit von dem weisslichen Rückstande getrennt, und mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt. Da diess Alkali keine Veränderung bewirkte, so dampfte man sämmtliche Flüssigkeit im Platintiegel ein, und glühete so lange, bis alle Kohle verbrannt war. Im Tiegel fand sich jetzt nichts als einige höchst zarte Flocken von grauer Asche. — Der weissliche Rückstand erwies sich vor dem Löthrohre auf Kohle als Zinnoxyd.

Aus diesen Versuchen glaubt der Verf. schliessen zu dürfen: *a*) Das Zinnchlorür fällt den Farbstoff der Cochenille nicht. *b*) Das Zinnchlorid verhält sich ebenso. *c*) Das Zinnsesquichlorid ist das eigentliche Fällungsmittel des Farbestoffes, und wenn jene beiden (*a* und *b*) denselben auch präcipitiren, so geschieht es nur, indem das erstere sich oxydirt, das zweite sich (durch die organische Substanz) theilweise reducirt. *d*) Werden zu einem Decoct von Cochenille Alaun- und Zinnsolution gesetzt, so fällt mit dem Farbstoffe weder Thonerde allein, noch Thonerde und Zinnoxyd, sondern blos Zinnoxyd nieder. *(B. R. XXII. p.* **4—11**.*)*

Ueber die Zusammensetzung der natürlichen toskanischen Borsäure, von Wittstein.

Dieses jetzt in grosser Menge in den Handel kommende Produkt ist ziemlich unrein und liefert namentlich bei der Reinigung ein schwefelsäurehaltiges Produkt. Beim Erhitzen für sich entwickelt sie Ammoniak, schweflige Säure, Wasser, brenzliche Stoffe und färbt sich noch dunkler; durch Glühen verliert sie auf diese Weise mehr als 50 p. c.; der geschmolzne Rückstand enthält noch Schwefelsäure. — Durch trockne Destillation erhält man einen etwa 60 p. c. betragenden, blasigen, grauen, Ammoniak enthaltenden Rückstand, ein wässriges Destillat, welches stark nach schwefliger S. riecht, mit Kali Ammoniak entwickelt, mit salpeters. Silber einen weissen Niederschlag giebt und endlich ein salzig schmeckendes, in Wasser schwer lösliches, viel Ammoniak enthaltendes Sublimat. Das borsaure Ammoniak für sich erhitzt, ist nicht flüchtig, sondern wird zersetzt.

Die Analyse der Säure ergab folgende Resultate:

Kryst. Borsäure mit 3 At. W.		76,494
Wasser		6,557
Schwefelsäure		1,322
Kieselerde		1,200
Schwefels. Ammoniak (wasserfrei)		8,508
- Magnesie	-	2,632
- Kalk	-	1,018
- Natron	-	0,917
- Kali	-	0,369
- Eisenoxyd	-	0,365
- Thonerde	-	0,320
- Manganoxydul		Spuren
Chlorammonium	-	0,298
Org. Substanz		Spuren
		100,000

Was die analytische Methode anlangt, so ist zu bemerken: Ueber die Anwesenheit fixer Alkalien konnte erst nach Entfernung der Borsäure völlige Gewissheit erhalten werden. In einem qualitativen Versuche entfernte man daher letztere durch Erhitzen der rohen Säure mit Flussspath und Schwefels. als Fluorbor und fand dann im Rückstande die Alkalien leicht.

Sehr schwierig ist die direkte quantitative Bestimmung der Borsäure. Der Verf. zog die rohe Säure mit absolutem Alkohol aus; die Borsänre ging mit Hülfe des vorhandenen Schwefelsäureüberschusses in Auflösung. Im Rückstande bestimmte man die Schwefels., um durch Abzug der vorhergefun-

denen Gesammtmenge der Schwefels. jene Quantität zu finden, die bei der Bors. war; fällte dann die alkoholische Flüssigkeit durch eine gewogne Menge Bleioxydhydrat, glühte den Niederschlag und berechnete aus seinem Gewichte die Borsäure auf leicht ersichtliche Weise. Man erhielt einen Ueberschuss von mehr als 2 p. c., herrührend von mitaufgelösten schwefels. Salzen, Chlorblei u. s. w. — Man fällte nun den alkoholischen Auszug der rohen Säure durch Ammoniaküberschuss, liess das Gemisch unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen, sammelte dann das abgeschiedene weisse Salz, löste es sammt der an den Wänden sitzenden krystallinischen Kruste in Wasser auf, zog den Weingeist in einer Retorte fast ganz ab, fügte den Rückstand der wässrigen Lösung zu und behandelte nun die Flüssigkeit mit Bleioxydhydrat wie oben. Jetzt betrug der Ueberschuss über 3 p. c., vermuthlich weil weniger Bors. sich mit den Dämpfen verflüchtigt hatte. Dennoch brennt der durch Destillation wiedergewonnene Alkohol mit grünlicher Flamme. — Die Bestimmung der Borsäure durch den Verlust scheint also doch noch die beste zu sein.

Für Darstellung einer für die meisten Zwecke passenden Borsäure ist die Reinigung der käuflichen Borsäure pekuniär weit vortheilhafter, als die Zersetzung des Borax; 1 Pfd. rohe Säure kostet 48 Kr. und liefert $\frac{3}{4}$ Pfd. reine Säure. 1 Pfd. Borax dagegen kostet 45 Kr. und liefert unter Aufwendung von $\frac{1}{4}$ Pfd. Salzsäure $\frac{3}{5}$ Pfd. reine Borsäure. — Für die Darstellung chemischreiner Borsäure behält aber die Zerlegung des Borax durch Salzsäure nach WACKENRODER den Vorzug, (*B. R. XXII. p.* 145—162.)

Kleinere Mittheilungen.

Färbung des Bittermandelöls. Bei einer Bittermandelölbereitung hatte SCHLESINGER etwas durch Anbrennen der Kleie entstandenes bewegliches Oel sich mit dem Produkte mengen lassen, welches dadurch bräunlichgelb gefärbt wurde. Trotz der völligen Ausschliessung des Lichts bei der Aufbewahrung, mehrte sich doch diese Färbung und nach 5 Monaten war das Oel schwarzbraun und undurchsichtig geworden. Man tränkte Baumwolle mit dem Oele und destillirte mit Wasser. Das Oel ging farblos über und die Baumwolle blieb dunkelbraun gefärbt zurück. Sie enthielt eine dunkle in Aether und Alkohol leicht lösliche ölige Substanz und ein braunes, geruch- und geschmackloses, nur in Aether völlig lösliches Harz. (B. R. XXII. p. 34—37.)

Tinct. Canthar. acetica. Dr. FEHR empfiehlt als sehr schnell und sicher wirkendes Rubefaciens und Vesicans folgende Tinctur: ℞. *Canthar.*

cont., Acet. conc., Alcoh. vin. ana ℥ j'. *Dig. per aliq. dies. Colaturam serva.* (*B R. XXII. p.* 141.)

Bereitung von Schwefelsäure aus Gyps. THAULOW schlägt folgende Methode zu Darstellung der Schwefelsäure aus Gyps im Grossen vor. Man reducirt den Gyps in eisernen oder thönernen Retorten durch Glühen mit Kohle und fängt die sich dabei entwickelnde Kohlensäure auf. Das Schwefelcalcium wird in Wasser angerührt und die Kohlensäure hineingerührt. Das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas wird in Bleikammern geleitet, daselbst erst zu Wasser und schwefliger Säure verbrannt und letztere wie gewöhnlich oxydirt. (*Arch. d. Pharm. XXVI. p.* 186.)

Bereitung der *Tinct. sem Colchici* nach G. KRUG. Man wiegt den nöthigen Samen ab, schüttet ihn in einen irdenen Topf und übergiesst ihn mit *Spir. vini rectificatiss.*, bindet dann den Topf luftdicht mit Blase zu und setzt ihn 4 — 5 Tage gelinder Digestionswärme aus. Nach dieser Zeit kann der Same ohne Mühe zerquetscht werden. Man tarirt nun den zu Ansetzung der Tinctur bestimmten Kolben ab und füllt den zerquetschten Samen ein. Was dieser mehr wiegt, als der trockne Same, das muss man von dem nun hinzuzufügenden Weingeist abziehen. (*Arch. d. Pharm. XXVII. p.* 104.)

Entdeckung des Paraffins im Steinöl. Nach STICKEL scheidet sich das im Steinöl enthaltene Paraffin durch Erkältung auf 5 – 10° R. aus. Nur gefärbtes Steinöl erwies sich auf diesem Wege paraffinhaltig, weisses nicht. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. IV. p.* 14—15.)

Wilde Macis. Unter diesem Namen erhielt STICKEL eine anscheinend frische, schön glänzende, aber beim Kauen geschmacklose und bei näherer Untersuchung aus Wachs bestehende Waare. (*Jahrb. f. pr. Pharm. IV. p.* 16.)

Haselnussöl. Nach STICKEL's Versuchen lieferten 5 Pfd. Haselnüsse 1 Pfd. Kerne und diese 4 Lth. Oel. Das Oel schmeckt angenehmer als Mandelöl, wird aber sehr schnell ranzig. (*Jahrb. f. pr. Pharm. IV. p* 16.)

Schwefelwasserstoffentwickelung der Tysonschen Drüsen. Nach STICKEL hauchen die das *Smegma praeputii* absondernden Drüsen Schwefelwasserstoff aus. Bestreicht man sie mit Bleicerat, so wird dieses allmählig schwarz. Smegma für sich färbt den Bleiessig nicht. (*Jahrb. f. pr. Pharm. IV. p.* 17.)

Die Reinigung des Honigs durch Kochen mit Wasser u. s. w. wird nach RIEGEL sehr befördert, wenn man der Honigauflösung einige Galläpfel zusetzt. Selbst sehr dunkel gefärbte Honige geben auf diese Art ohne Eiweiss u. s. w. und mit geringem Verluste ein gutes Produkt. Der Honig hält aber stets etwas Gerbstoff zurück. (*Jahrb. f. pr. Pharm. IV. p.* 18.)

Bittersalzverfälschung. RIEGEL hat ein käufliches, grösstentheils aus zertrümmerten rhomboedrischen Krystallen bestehendes Bittersalz untersucht und darin 12,583 Magnesia, 15,393 Natron, 44,884 Schwefels. und 27,140 Wasser gefunden. Es bestand also grösstentheils aus dem von MURRAY

untersuchten Doppelsalze von schwefels. Magnesia und schwefels. Natron, welches rhomboedrisch krystallisirt. Auch HERBERGER hat dasselbe Salz unter dem Namen „Bittersalz" getroffen und GEIGER giebt bekanntlich das Kalidoppelsalz schon als Verfälschung des Bittersalzes an. (*Jahrb. f. pr. Pharm. IV. p.* 69—72.)

Trübewerden des Glases. Nach den Beobachtungen von REINSCH wird das zunächst von einer Zersetzung durch Einwirkung von Wasser und Kohlensäure und dadurch bedingte Abscheidung von Kieselsäure abhängende Trübewerden der Fensterscheiben besonders durch Ammoniakentwickelung begünstigt, findet daher besonders an Stallfenstern u. s. w. statt. Gefässe, welche Ammoniak oder kohlens. Alkalien enthalten, fangen leicht an Farben zu spielen in Folge der Abscheidung eines dünnen Kieselhäutchens auf der Oberfläche. — FIKENTSCHER hat in erblindetem Glase Wasser gefunden und KASTNER hat beobachtet, dass besonders alkalische (Alkali im Ueberschuss enthaltende) Gläser leicht blind werden, in welchem Falle sich der Fehler häufig durch Salzsäure wieder heben lässt. (*Jahrb. f. pr. Pharm. IV. p.* 150—153.)

Quecksilberhaltige Mineralsäuren. REINSCH hatte bereits vor längerer Zeit einen Quecksilbergehalt in thönernen Flaschen, die Salpetersäure und Schwefelsäure enthielten, beobachtet. Kürzlich kam ihm wieder der Fall vor, dass bei Auflösung von englischem Zinn in Salpetersäure Quecksilberkügelchen am Boden sich abschieden. Das Zinn war ganz quecksilberfrei, also kam das Quecksilber jedenfalls aus den Säuren. (*Jahrb. f. pr. Pharm. IV. p.* 161—162.)

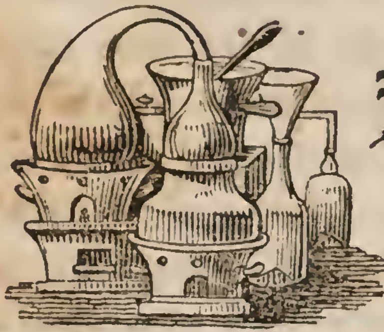
Essigs. Kali als Nebenprodukt. Wenn man die Oxals. durch Zersetzung des neutralisirten Sauerkleesalzes mittelst Bleizucker u. s. w. darstellt, so erhält man aus der vom oxals. Blei abfiltrirten und von Bleiüberschuss befreiten Flüssigkeit leicht sehr schönes essigs. Kali, dessen Werth die Productionskosten der Oxalsäure mehr als zur Genüge deckt. (*HERBERGER im Jahrb. f. pr. Pharm. IV. p.* 83.)

Künstlicher Ultramarin bildet sich zufällig theils bei Bereitung des *Antim. diaphor. ablutum*, theils auch nicht selten bei Darstellung der Schwefelmilch. Wenn man in die Lösung einer durch Zusammenschmelzen gewöhnlicher Potasche mit käuflichem Schwefel dargestellten Kalischwefelleber Chlorwasser giesst, so scheiden sich zuerst grüne oder blaue Flocken aus. Es fragt sich, ob dabei nicht auch die Anwendung thönerner Gefässe beim Schmelzen ins Spiel kommt. (*Jahrb. f. pr. Pharm. IV. p.* 83.)

Benzoësäure zu Verhütung der Gichtknoten anzuwenden, empfiehlt UEE darum, weil nach dem Genusse von Benzoësäure im Urin die Harnsäure verschwinde und statt derselben Hippursäure auftrete, deren Natronsalz bekanntlich sehr leicht löslich ist. (*Prov. med. and surg. Journ.* 1841. *March.*)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



30. October 1841. №. 47.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Pharmacopoea Badensis. Heidelbergae, 1841.

(Schluss.)

Die Zahl der hier aufgeführten pharmaceutischen Präparate beträgt 447. *Acetum vini* soll nach folgender Vorschrift bereitet werden: *Vini boni nostratis Libras quatuor. Immisce: Aceti vini Libras novem, Acidi acetici Unciam semis.* Die Mischung soll der Gährung überlassen werden. Um *Acetum vini* zu bereiten, soll *Acetum vini,* und zwar dem bei weitem grössten Theile nach, in die Mischung eingehen, das Präparat muss also schon vorräthig sein, welches eben bereitet werden soll, denn der aus Branntwein durch Schnellessigfabrikation bereitete Essig ist das *Acetum crudum,* als *Praeparatum mercabile.* Ferner soll der Mischung eine halbe Unze *Acidum aceticum* zugesetzt werden; es sind hier aber unmittelbar hinter einander *Acidum aceticum concentratum* und *A. aceticum dilutum,* ersteres von 1,063, letzteres von 1,04 spec. Gewicht aufgeführt. Welche von beiden Säuren ist gemeint? Ref. vermuthet die zweite, doch ist dies eben nur Vermuthung. *Acidum aceticum concentratum* ist das *Acetum glaciale* aus seines Krystallwassers beraubtem essigsaurem Bleioxyd, und aus durch Kochen vom überschüssigen Wasser befreiter Schwefelsäure. Zur Bereitung der Benzoësäure aus der Benzoë ist mit Recht der zweckmässigeren Methode mit Kalk und Salzsäure der Vorzug gegeben, und sie allein vorgeschrieben worden. Die Blausäure wird nicht in Alkohol, sondern in Wasser aufgelöst;

diese ist aber nicht allein, wie hier bemerkt wird, beim Zutritt des Lichtes einer allmäligen Zersetzung unterworfen, sondern auch ohne denselben, was bei der in Weingeist aufgelösten Blausäure nicht der Fall ist. Die Prüfung auf ihre Stärke geschieht zweckmässig durch salpetersaure Silbersolution; 100 Gran Blausäure müssen 10 bis 11 Gran Cyansilber geben. *Acidum muriaticum purum* soll ein spec. Gewicht von 1,15—1,16 haben, und zum *Acid. muriaticum dilutum seu medicinale* mit so viel destillirtem Wasser gemischt werden, dass diese Säure 1,05—1,06 spec. Gew. zeigt. Wird das *Acidum nitricum purum* von 1,47 spec. Gewicht mit soviel Wasser verdünnt, dass die Flüssigkeit 1,19—1,20 spec. Gew. zeigt, so ist dies *Acidum nitricum purum dilutum seu medicinale. Acidum phosphoricum* wird nur aus Knochen bereitet, in einem Porzellantiegel roth geglüht, bis keine Schwefelsäuredämpfe sich mehr verflüchtigen, und dann ausgegossen. Dass die phosphorsauren Erdsalze vorher aus der Säure geschieden werden sollen, wird nicht verlangt, und nur bei ihrer Zusammensetzung bemerkt, dass sie auch eine kleine Menge phosphorsaurer und schwefelsaurer Kalk- und Talkerde und Schwefelsäure beigemischt enthalte. Arsenik soll vorher durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden. Eine Unze der festen Säure in 10 Unzen dest. Wassers aufgelöst giebt das *Acidum phosphoricum dilutum seu medicinale. Acidum pyrolignosum* soll von dem Apotheker selbst bereitet werden, und es ihm nicht freigestellt, den Holzessig zu kaufen, auch ist er kein *Praeparatum mercabile.* Auch die Bernsteinsäure darf nicht gekauft, sondern muss selbst bereitet werden. *Antimonium oxydatum* wird dadurch erhalten, dass ein Pfund conc. Salpetersäure mit vier Pfunden dest. Wassers verdünnt, und diese in einem porzellanenen Gefässe bis zum Sieden erhitzt wird, worauf aufs feinste gepulvertes Antimon allmählig und besonders gegen das Ende nur in kleinen Antheilen so lange hineingeschüttet wird, als salpetrichte Dämpfe entweichen, und das Metall in ein weisses Pulver verwandelt wird. Wenn etwa gegen das Ende Antimon im Uebermaasse zugeschüttet worden, und das Präparat davon eine graue Farbe angenommen haben sollte, so lässt man es von neuem mit etwas verdünnter Salpetersäure aufkochen. Der Rückstand wird ausgewaschen und mit anderthalb Unzen kohlensauren Natrons ausgekocht. Die Vorschrift weicht wenig von der in der Pr. Pharmacopoe enthaltenen ab, und möchte wie diese nicht genügende Sicherheit gewähren. *Antimonium sulphuratum aurantiacum* (Goldschwefel) soll nach Mitscherlich's Methode bereitet werden; es sind jedoch nicht die etwas später verbesserten Verhältnisse berücksichtigt, sondern die älteren aufgenommen worden, die ein etwas zu dunkles Präparat geben. *Antimonium sulphuratum fuscum* (Kermes) wird durch Kochen von *Antimonium crudum* mit kohlensaurem Kali bereitet. Zur Anfertigung des Kölnischen

Wassers, *Aqua coloniensis spirituosa*, ist hier eine Vorschrift mitgetheilt. Bei *Argentum nitricum fusum* ist die bekannte und sehr praktische Methode, das salpetersaure Silberoxyd von dem salpetersauren Kupferoxyd durch Schmelzen, Auflösen und Filtriren zu trennen, eben so wenig wie eine andere angegeben, sondern nur verlangt, dass das Präparat kein Kupfer enthalten solle. Zum *Aurum natronato-chloratum* soll eine Unze Gold aufgelöst, und dann 2 Drachmen *Sal communis* zugesetzt werden; mit dieser Quantität möchten wahrscheinlich sämmtliche Apotheker Badens auf einige Jahre versorgt werden können. *Bismuthum subnitricum* soll aus dem neutralen krystallisirten salpetersauren Bismuthoxyd bereitet werden; der durch Wasser daraus erhaltenen Niederschlag ist aber bekanntlich nicht das bisher angewandte Präparat, nicht das alte *Magisterium Bismuthi*. *Charta antarthritica*, Gichtpapier, enthält *Resina Mezerei*. Bei *Chinium purum* ist das Verfahren angegeben, um die Chinarinden auf ihren Gehalt an Pflanzenbasen zu prüfen. Eine besondere Klasse von Heilmitteln machen die *Essentiae* aus, die dadurch bereitet werden, dass die hiezu bestimmten Pflanzentheile aufs sorgfältigste getrocknet, aufs feinste gepulvert und dann mit 2 Th. höchst rectificirten Weingeistes 4 Tage hindurch bei 20—22° C. digerirt werden. 2 Th. einer solchen Essenz kommen in ihrer medizinischen Wirksamkeit einem Theile der angewandten Substanz gleich, was dem Arzte besonders in schleunigen Fällen sehr erwünscht sein werde. Die Extrakte sind eingetheilt in *Extracta aquosa*, die mit Hülfe der Real'schen Presse oder nach der Verdrängungsmethode bereitet werden sollen, und dies sind die gewöhnlichen Pflanzenextrakte; in *Extracta spirituosa*, nach welcher Methode die Extrakte aus den flüchtiges Oel enthaltenden und aus den narcotischen Pflanzen, gleichfalls mit Anwendung der Real'schen Presse oder der Verdrängungsmethode, nach vorheriger 24stündiger Maceration, bereitet werden sollen; in *Extracta aetherea*, letztere aus *Rad. Filicis*, *Sem. Cinae* und *Sem. Cubebarum*, und in *Extracta composita*, zu denen *Extract. Ferri pomatum* und *Extract. Rhei compos.* gehören. Das *Ferrum oxydulatum nigrum* ist *F. oxydulato-oxydatum*, und wird dadurch gewonnen, dass 3 Unzen *Ferrum sulphuricum* durch Kochen mit Salpetersäure vollkommen oxydirt, dann abgesondert noch 3 Unzen desselben Salzes in Wasser aufgelöst werden, worauf man beide Auflösungen zusammenmischt, und mit Aetzammoniak im Ueberschuss niederschlägt. Das braunschwarze Pulver soll im trocknen Zustande von der Luft gar nicht, im feuchten nur langsam oxydirt werden. Der Angabe nach soll es aus 1 M. G. Eisenoxydul, 1 M. G. Eisenoxyd und 1 M. G. Wasser bestehen. Um *Ferrum sulphuricum purum* zu bereiten, wird es wohl erlaubt sein, statt der vorgeschriebenen Eisenfeile eiserne Nägel anzuwenden. *Hydrargyrum chloratum mite (Calomelas)* soll durch Sublimation und auch

47 *

durch Präcipitation bereitet, letzteres jedoch nur dann dispensirt werden, wenn es der Arzt ausdrücklich vorschreibt. Zur Darstellung des *Hydrargyrum cyanatum* wird rothes Quecksilberoxyd in Blausäure aufgelöst. *Hydrargyrum jodatum flavum* und *rubrum* haben hier ebenfalls Aufnahme gefunden; ebenso auch *Hydrargyrum phosphoricum oxydulatum*, so dass die Pharmacopoe, mit Einschluss des *Liquor Hydrargyri nitrici oxydulati* einen Reichthum von 14 offizinellen pharmaceutischen Quecksilber-Präparaten aufzuweisen hat. *Kali aceticum* wird durch Neutralisiren des *Kali carbonicum purum* mit *Acidum aceticum* bereitet. Der durch Schnellessigfabrikation gewonnene Essig ist gewöhnlich so rein und so wenig gefärbt, dass er sich sehr gut zur Bereitung des essigsauren Kalis verwenden lässt, denn die nach dem Abdampfen etwas gefärbte Lauge könne durch Thierkohle vollständig entfärbt werden. *Kali carbonicum purum* wird aus dem verkohlten Weinstein bereitet, und bei *Inquinationes* bemerkt, dass, wenn etwa statt des Weinsteinsalzes in der Apotheke das aus der Pottasche bereitete gereinigte kohlensaure Kali vorkommen sollte, dieses vorzüglich durch Chlorkalium, schwefelsaures Kali und Kieselerde verunreinigt sein werde. Hiernach soll also das gereinigte kohlensaure Kali aus der Pottasche in der Apotheke Badens gar nicht vorkommen, auch ist dasselbe weder aufgenommen, noch eine Verfahrungsweise zur Gewinnung desselben mitgetheilt worden. Sonderbarerweise schreiben aber die beiden unmittelbar darauf folgenden Präparate, nämlich *Kali causticum fusum* und *Kali chloricum* die Anwendung des *Kali carbonici depurati* vor, und damit kein Zweifel sei, ist in Parenthese *(Potassae depuratae)* beigefügt worden. Wie aber *Potassa depurata* gewonnen werden soll, darüber werden sich die Apotheker Badens schon anderweitig Rath einholen müssen. *Lactucarium e Lactuca sativa* und *Lactucarium e Lactuca virosa*; letzteres kann auch aus der angebauten Pflanze gezogen werden. Die bei *Liquor Ammonii caustici* vorgeschriebene Methode, das Ammoniakgas aus dem Salmiak durch Aetzkali zu entwickeln, ist nicht sehr praktisch, und steht den von Mitscherlich angegebenen, das Gemenge durch das hineinträufelnde Wasser sich selbst, beim Löschen des Kalkes, erhitzen zu lassen, wobei zuletzt nur wenig Wärme nach äusserlich angebracht werden darf, bedeutend nach. *Magnesia carbonica* darf nicht gekauft, sondern muss von dem Apotheker selbst angefertigt werden. Die Fällung der schwefelsauren Magnesia soll mit *Kali carbonicum purum* geschehen, wodurch das Präparat bedeutend höher zu stehen kommen muss, als wenn es aus Fabriken bezogen wird. Kohlensaures Natron lässt eine Verunreinigung durch Kieselerde aus dem Pottaschkali nicht besorgen, und das schwefelsaure Salz lässt sich aus dem Niederschlage leichter auswaschen. *Oleum Chamomillae* ist nur das ganz reine, ohne Zusatz eines andern flüchtigen Oeles

destillirte, mithin sehr theuere, dickflüssige aufgenommen worden. Die *Olea pinguia cocta* sollen mit *Oleum Papaveris* bereitet werden, dieses selbst ist aber nicht, wie *Oleum Olivarum* u. a., unter die *Praeparata mercabilia*, auch in keiner andern Abtheilung aufgenommen worden. *Spiritus vini absolutus* von 0,794 spec. Gew. soll zwar bereitet und vorräthig gehalten werden, indessen ist nirgends eine pharmaceutische Anwendung vorgeschrieben worden, und da derselbe medizinisch gewiss nicht verwendet wird, so sieht Ref. keinen Grund ein, welcher für die Aufnahme desselben in die Pharmacopoe spricht. Bei chemischen Arbeiten ist freilich wasserfreier Weingeist unentbehrlich, indessen wird der Apotheker, welcher sich damit beschäftigt, sich auch wasserfreien Weingeist zu bereiten wissen; Präparate zu allein chemischen Zwecken sind aber nicht Aufgabe einer Pharmacopoe. Zur Gewinnung des wasserfreien Weingeistes soll *Calcium chloratum* angewandt werden, dessen Anwendung auch schon früher bei *Acidum tartaricum* vorgeschrieben worden; vergebens wird aber der Apotheker in der Pharmacopoe Belehrung darüber suchen, was denn *Calcium chloratum* ist, wie es gewonnen oder bereitet wird? *Sulphur praecipitatum* wird durch Zersetzung des mit *Kali carbonicum purum (Sal Tartari)* bereiteten *Kalium sulphuratum* mittelst Schwefelsäure gewonnen, *Kalium sulphuratum* aber aus 2 Theilen Schwefel und $3\frac{1}{2}$ Th. *Potassa depurata* zusammengeschmolzen, wobei, wie bekannt, drittes Schwefelkalium, KS^3, entsteht, welches natürlich eine bei weitem geringere Ausbeute an Schwefelmilch giebt, als wenn die höchste Schwefelungsstufe zersetzt wird. Hierdurch sowohl als durch das vorgeschriebene Weinsteinkali wird das Präparat sehr vertheuert, und es muss der Preis desselben verhältnissmässig hoch in der Taxe gestellt werden, damit der Apotheker die ihm gegebene Vorschrift befolgen könne. Die Doppelsalze, welche der Weinstein bildet, sind unter *Kali* aufgeführt worden, wie *Kali ammoniato-tartaricum, Kali antimoniato-tartaricum, Kali natronato-tartaricum*, unter *T* kommt aber noch ein einzelner Spätling vor, nämlich *Tartarus boraxatus*, den Ref. schon lieber unter dem Namen *Kali bitartaricum* (wie *Tartarus* bei den *Praep. merc.* genannt ist) *cum Borace* den übrigen weinsauren Kalisalzen beigefügt, als so ganz abgesondert hingestellt hätte. Die 42 *Tincturae* sind in 3 Abtheilungen getheilt; die erste fängt mit *Tinct. Absinthii* an und endigt mit *Tinct. Vomicae nucum*, die zweite beginnt mit *Tinct. Aloës* und schliesst mit *Tinct. Vanigliae*, die dritte Abtheilung endlich enthält: *Tinct. Ferri acetici aetherea, T. Ferri muriatici oxydulati, T. Ferri pomati* und *T. Rhei aquosa*. Ref. muss bekennen, das zum Grunde gelegte Abtheilungsprincip nicht aufgefunden zu haben, weder bei Berücksichtigung des Ausziehungsmittels noch der auszuziehenden Substanzen. Um *Zincum carbonicum* darzustellen, wird reines schwefelsau-

res Zinkoxyd in kaltem Wasser aufgelöst, und mit gleichfalls in kaltem Wasser aufgelösten kohlensauern Ammoniak gefällt, wobei ein Ueberschuss des Fällungsmittels vermieden werden muss. Hierdurch soll ohne Zweifel der Besorgniss vorgebeugt werden, dass nicht das gewöhnlich als Fällungsmittel angewandte Natron bei einem Ueberschuss in den Niederschlag eingehe, indessen lässt sich auch hier wieder besorgen, dass leicht etwas Schwefelsäure bei dem Niederschlage bleibe. Aus dem *Zincum carbonicum* wird das *Zincum cyanatum*, wie gewöhnlich, und das *Zincum oxydatum* durch Glühen bereitet.

Diese drei Abtheilungen enthalten, dem Obigen zufolge, 772 Arzneimittel, welche demnach in allen Apotheken Badens vorräthig gehalten werden müssen, denn es ist noch ein Anhang, *Appendix Pharmacopoeae Badensis*, hinzugefügt, welcher auch noch 41 Heilmittel und Vorschriften enthält, in welchem zunächst diejenigen Arzneimittel aufgenommen sind, welche von den Aerzten seltner verlangt werden, und deren Vorhandensein vorzüglich in den Apotheken kleinerer Städte nicht so nothwendig scheint, dann auch einige noch neue Heilmittel, die rücksichtlich ihrer Heilkräfte noch nicht gehörig gekannt sind, die jedoch einigen Nutzen versprechen, endlich einige Substanzen, die zu pharmaceutischen Präparaten dienen. Einige mögen hier namentlich aufgeführt werden: *Arrow-Root*, *Folia Sennae Alexandr.*, *H. Ballotae lanatae*, *H. Pulsatillae*, *Lignum campechianum*, *Rad. Caincae*, *Anthraco-Kali*, *Elaterium*, *Ferrum jodatum* (die aus $\frac{1}{2}$ Unze Eisen und 1 Unze Jod bereitete Eisenjodürlösung wird klar filtrirt, mit 2 Drachmen aufs feinste gepulverten Eisens vermischt und zum Trocknen abgedampft), *Piperina*, *Santonina*, *Tanninum*. Es folgt noch die Bestimmung der höchsten Gaben narcotischer und giftiger Substanzen, und den Beschluss machen das lateinische und das deutsche Register.

Werfen wir nun noch einen Rückblick auf das eben angezeigte Werk, so ist das Bestreben der Herren Herausgeber unverkennbar, nur etwas Gediegenes zu Tage zu fördern, und man könnte vielleicht sagen, dass in mancher Hinsicht mehr geleistet sei, als die Aufgabe forderte, so dass zum Theil Unbequemlichkeiten für den Gebrauch des Buches entstanden sind. Dahin rechnen wir die vielen Abtheilungen und Unterabtheilungen, indem die durch ihre natürliche Beschaffenheit oder durch ihre chemischen Eigenschaften abweichenden Körper von einander gehalten, und die darin übereinstimmenden in eine Abtheilung zusammengebracht werden sollten, so dass man, um die einzelnen Heilmittel aufzufinden, fleissig das Register zu Rathe ziehen muss. Dass der vorgesteckte Zweck doch nicht vollständig erreicht worden, ist in dem Obigen bemerklich gemacht.

Als eine Aufgabe für jede Pharmacopoe erkennt es auch Verf. an, die

in dieselben aufgenommenen Körper, die entweder selbst als Heilmittel gebraucht oder zur Bereitung derselben angewendet werden sollen, nach ihren physischen und chemischen Charakteren so vollständig zu beschreiben, dass sie deutlich erkannt, von andern ähnlichen unterschieden, die etwanigen Verunreinigungen oder absichtlichen Verfälschungen ermittelt werden können. Dieses muss, es kann nicht anders sein, auf eine wissenschaftliche Weise geschehen, ohne dass die Pharmacopoe ein kurzes gedrängtes Lehrbuch sein soll; diese Tendenz ist, nach der Meinung des Verf., eine für die Pharmacopoe ungehörige, denn kurze Angaben erfüllen den Zweck nicht, und ausführliche wissenschaftliche Erörterungen würden das Werk zu voluminös machen. Leicht ereignet es sich dann auch wohl, dass Leser und Werk in Zwiespalt gerathen; so sind z. B. die Bestandtheile der chemisch zusammengesetzten Körper meistens nach Mischungsgewichten, *Pond. mixt.*, angegeben, wie bei *Calcaria usta*, nämlich: *Calcii* 1 *p. m.*, *Oxygenii* 1 *p. m.*; bei *Natrium chloratum* (*Sal culinare*): *Natrii* 1 *p. m*, *Chlori* 2 *p. m.* Bei der letztern Angabe ist nun offenbar Volumen mit Mischungsgewicht verwechselt, denn 2 Vol. Chlor werden durch 1 Vol. Sauerstoff etc. vertreten, sie machen also wie dieses nur 1 M.-G. aus; Eisenoxyd, Antimonoxyd sind 2 M.-G.; das phosphorsaure Natron besteht aus 1 M.-G. Natron, 1 M.-G. Phosphorsäure und 12 M.-G. Wasser. Bei den vegetabilischen Heilmitteln sind die vorwaltenden Bestandtheile, *Part. const. praev.*, angegeben, diejenigen also, welche vorzugsweise die Heilkraft bedingen, und da heisst es denn meistentheils: *Principium adstringens* oder *P. amarum non satis cognitum*, und zur Abwechselung: *non satis notum*; bei *Flor. Lamii albi*, *Fl. Primul. ver.*, *Fol. Rhois Toxicodendri* sind die *Part. const. praev. non satis cognitae.* Bei *Fol. Sennae Indicae* ist ein *Principium proprium extractivum non satis cognitum*, bei *Fol. Sennae Alexandr.* sind die *Part. const. praev. nondum satis notae*, und bei *Helmintochortos* sind es überhaupt: *Materiae organicae nondum satis notae.* Bei *Herb. Ledi palustr.* kommt auch ein *Principium coriarium* vor. Eine *Massa resinosa acris* ist der vorwaltende Bestandtheil in *Cort. Mezerei*, ein ätherisches Oel in *Flor. Arnicae*, eine *Resina amara* im *Moschus.* Die Bestandtheile des Honigs sind: *Saccharum grumosum* (Krümelzucker) und *Saccharum mucilaginosum* (Schleimzucker). Bei *Cort. Querc.* sind die *Part. const. praev. Acidum tannicum et gallicum*, bei *Gallae: Principium adstringens* und *Acidum gallicum.* Von einigen als *Part. const. praev.* angeführten Substanzen lässt sich wohl auch nicht viel mehr sagen, als dass sie *Materiae organicae nondum satis notae* sind, wie bei *Herb. Chelidonii major.: Chelidoninum*, *Sanguinarinum et Chelidoxanthinum*, bei *Sem. Erucae: Erucinum*, bei *Sem. Sinapis. Sinapinum*, bei *Sem. Lycopodii: Polleninum*, bei *Stipit. Dulcamarae: So-*

laninum? et Dulcamarinum? Dass durch solche Angaben der Apotheker in seinen Kenntnissen gefördert werden solle, kann doch wohl nicht behauptet werden, und eben so wenig der Arzt durch die Angabe der *Vis*, die oft mit den angegebenen *Part. const. praev.* in gar keiner Beziehung steht, so bei *Flor. Papaver. Rhoeados: Principium extractivum colorans*; *Vis: demulcens, leniens*; bei *Fol. Rhododendr. Chrys.: Principium amarum nondum satis cognitum; Vis: diaphoretica, diuretica, stupefaciens et antiarthritica.*

Die Anzahl der aufgenommenen Medicamente liesse sich ohne Unbequemlichkeit für den Arzt und den Patienten vermindern, oder wenigstens könnten mehrere in den *Appendix* verwiesen werden, wie *Cocculi Indici, Flor. Calendulae, Herb.* Capillor. *Vener., Hb. Pulegii, Jujubae, Lignum santalinum rubr., Rad. Lapathi, Rad. Rubiae, Sem. Amomi, Sem. Ricini, Turiones Pini, Sanguis Draconis,* u. a.

Die heftig wirkenden Arzneimittel, in der Pharmacopoe mit † bezeichnet, sollen der Verordnung gemäss, welche der Pharmacopoe vorgedruckt ist, zur Verhütung möglicher Verwechselung in Gefässen aufbewahrt werden, welche entweder mit besonderer auffallender Farbe angestrichen, oder mit ausgezeichneter Schrift und oberhalb derselben mit einem † bezeichnet sind. Hierher gehören nun zunächst die narcotischen Pflanzen, wie *Herb. Aconiti, Belladonnae etc.* mit ihren pharmaceutischen Präparaten, ferner *Baccae Lauri, Colocynthides, Cort. Mezerei, Herb. Ledi palustr., Rad. Belladonnae, Rad. Bryoniae, R. Colchici, Rad. Hellebori albi et nigri, R. Ipecac., R. Scillae, Secale cornutum, Sem. Colchici, Sem. Sabadill., Sem. Staphisagr., Sem. Stramonii, Euphorbium, Opium, Cantharides.* Von Präparaten sind hieher gerechnet: die sogenannten mineralischen Säuren, *Aerugo, Ammonium carbonicum, Ammonium carbonicum pyrooleosum* (letzteres als *depuratum* nicht), *Calcaria usta, Cuprum sulphuricum, Ferrum sulphuricum* (als *purum* nicht), (*Hydrargyrum* und *Hydr. sulphuratum rubrum* nicht), *Jodum, Kali bioxalicum, Kali carbonic. crud. et purum, Kali nitricum, Kali sulphuricum acid., Kali ferrato-cyanatum, Natrum carbonicum, Phosphorus, Plumb. aceticum, Plumb. carbonicum, Plumb. oxydat. rubrum (Minium), Lithargyrum, Acetum saturninum, Acid. aceticum conc., Acid. muriatic. et nitric. dilutum, Acid. phosphoricum, Acid. pyrolignosum, Aqua Cerasorum, Aqua saturnina, Argentum nitricum, Aurum natronato-chloratum, Baryum chloratum, Calcaria sulphurato-stibiata, Calcaria sulphurata, Aqua vulneraria Thedeni,* Quecksilber-Präparate, *Morphium, Resina Jalappae* u. m. a.

Die mit 2 †† bezeichneten giftigen Mittel sind in dem Giftschranke zu verwahren; dahin gehören: *Cocculi Indici, Fabae St. Ignatii, Nuces Vo-*

micae, Sem. Tigliae (Ol. Crotonis ist ohne †), *Gummi Guttae, Arsenicum nativum, Arsenicum oxydatum album, Arsen. sulphuratum citr. et rubr., Acid. hydrocyanicum, Acid. mur. pur.* (von 1,15 spec. Gew.; *crud.* von 1,18 ist †), *Acid. nitric. pur.* (von 1,47; das *crud.* von 1,44—1,48 ist †), *Acid. sulphuric. rect. (crud.* ist †), *Hydrarg. chloratum corrosivum, Hydrarg. oxydat. rubr., Kali caustic. fus., Liquor Antimonii chlorati, Strychnin., Veratrin., Pulv. Cosmi,* welches in 188 Gran Masse 40 Gran Arsenik enthält, ist nur mit einem † gezeichnet.

Wenn alle mit † bezeichneten Substanzen in mit auffallenden Farben angestrichenen oder mit einem † bezeichneten Gefässen aufbewahrt werden, so müssen Apotheke und Waarenstube ein sehr auffallendes Ansehn annehmen, oder den Glauben erwecken, dass die Apotheker fast nichts als Gifte führen, da man diese gewöhnlich mit einem † bezeichnet. In einem Preussischen Regierungsbezirke, Ref. weiss nicht, ob in allen, besteht die Verordnung, dass rothes Quecksilberoxyd und Quecksilbersublimat nicht in der Apotheke gehalten werden dürfen, wenn auch für vollständige Absonderung gesorgt ist, sondern nur auf der Giftkammer, von wo jeder Gran zum Gebrauche herunter geholt werden soll. Wenn bei Apotheken-Revisionen die zur Aufnahme der genannten Substanzen bestimmten Räume in der Apotheke entleert gefunden worden, so ist der Verordnung genügt. Man sollte doch nicht Dinge verordnen, die sich nicht ausführen lassen.

Zum Schlusse muss Ref. noch die Nomenclatur der Pharmacopoe zur Sprache bringen. Dass hierbei häufig von der bisher gebräuchlichen abgewichen, aber auch nicht die von Berzelius in die Wissenschaft eingeführten Namen angenommen, sondern häufig neugebildet werden, haben die Verfasser der Vorrede erklärt. Es scheint indessen doch etwas bedenklich, wenn jeder deutsche Staat für sich eine chemische Nomenclatur bilden will. Bisweilen sind die alten Namen wieder eingeführt, wie *Acet. saturninum,* aus *Sacchar. Saturni etc.;* letzteres Salz heisst aber als *Praeparat. mercab. Plumb. acetic.* Die Abkochung der *China regia* soll mit *Sal Glauberi* versetzt werden. *Antimonium crudum* statt *Antimon. sulphurat. nigr., Sperma Ceti, Butyrum Cacao, Roob Juniperi etc.* Zum *Aurum natronato-chloratum* wird *Sal communis* genommen. Die Weinsteinsalze sind, bis auf den Boraxweinstein, als Kalisalze aufgeführt. Der Brechweinstein ist *Kali antimoniato-tartaricum;* zum *Vinum antimoniatum* wird aber *Tartar. stibiat.* aufgelöst. Borax ist unter *Natrum boricum* aufgeführt, hätte aber *biboricum,* wie *bicarbonicum,* heissen sollen. Die Chlorverbindungen kommen bald als solche, bald als muriatische vor; das Chlornatrium ist *Natrium chloratum,* das Eisenchlorid *Ferrum muriatic. oxydat.;* auf *Liqu. Antimonii chlorati* folgt unmittelbar *Liqu. Ferri muriat.* Das Wort

chloratum soll nach diesen Beispielen wirkliche chemische Verbindungen des Chlors anzeigen; dann ist aber *Aqua chlorata* unrichtig, und es muss, wie *Aqua Calcis*, *Aqua Chlori* heissen. *Ferrum muriatic. oxydat.* kann nicht *Ferrum trichloratum seu sesquichloratum* zugleich, sondern nur eins von beiden sein. Die chemische Constitution des *Aether aceticus* wird so erklärt: *Aether est aceticus;* dann muss dasselbe auch für *Aether sulphuricus* gelten, also *Aether est sulphuricus.* Wir könnten noch Manches anführen, indessen werden die wenigen Beispiele die Folgerung gestatten, dass die Namen nicht immer glücklich und nach einem durchgreifenden Princip gewählt sind. (*Originalmittheilung.*)

Darstellung des Schwefelkohlenstoffs nach A. Schrötter.

Das Centralbl. 1839, S. 752 enthält bereits (fälschlich unter dem Namen Schröder) eine unvollständige Notiz über dieses Verfahren, an dessen Vortheilhaftigkeit später gezweifelt worden ist, daher der Verf. jetzt seine Resultate etwas ausführlicher bekannt macht.

Der wichtigste und charakteristische Theil des Apparats ist das Gefäss, in welchen die Kohlen erhitzt werden, und wo sie mit den Schwefeldämpfen in Berührung kommen. Es ist in der Fig. 5 (auf Taf. II) mit *A* bezeichnet, und hat, wie man sieht, die Form eines Cylinders, der an seinem Boden mit einer aufsteigenden, etwas konisch zulaufenden Röhre *a b* zum Eintragen des Schwefels versehen ist, an seinem obern Ende aber in einen Hut zuläuft, auf welchen eine helmartige Röhre *c d* aufgesetzt wird, die zur Aufsammlung und Weiterleitung des gebildeten Schwefelkohlenstoffes dient.

Der ganze Apparat *A* und die Röhre *c d* müssen aus einem guten feuerfesten Thon gemacht werden, und es würde vortheilhaft sein, beide aus einem Stück zu verfertigen, was bei einiger Geschicklichkeit des Arbeiters nicht schwer zu erreichen wäre. Aus hessischer Thonmasse, aber auch aus dem Kapselthon der Porzellanfabriken verfertigt, müsste derselbe ganz vortreffliche Dienste leisten. Der innere Durchmesser des Apparates beträgt 10, die Höhe desselben 24 Zoll. Wollte man sehr im Grossen arbeiten, so könnte man auch den Apparat bedeutend vergrössern. Der ganze Cylinder wird mit Kohlenstücken von etwa 1 Kubik-Zoll Grösse angefüllt, in einen cylindrischen Ofen, der so weit ist, dass noch ringsum ein Raum von etwa 5 Zoll für die Kohlen übrig bleibt, gestellt, und zwar unmittelbar auf den Rost. Dieser letzte Umstand ist wichtig, denn es ist nothwendig, dass sich der Boden nicht zu stark erhitze, damit die Bildung der Schwefeldämpfe nicht zu rasch vor sich gehe, indem sich sonst eine grosse Menge Schwe-

fel, der nicht Zeit hatte mit den Kohlen in Verbindung zu treten, in der Abkühlungsröhre ablagert, und sie bald verstopft. Der Ofen muss so viel Hitze geben, dass der ganze Apparat gleichförmig und stark rothglühend erhalten werden kann. Es ist nothwendig, über dem Roste in verschiedenen Höhen Seitenöffnungen anzubringen, um die Verbrennung des Feuermaterials im ganzen Ofen gleichförmig zu machen.

An das Ende *d* der Röhre *c d*, deren äusserer Durchmesser daselbst wenigstens 2 Zoll beträgt, wird eine 4 Fuss lange Kühlröhre *B* aus Eisenblech von 4 Zoll Durchmesser angekittet, und auf irgend eine Weise gut gekühlt. Die Vorlage *C* bildet ein Cylinder aus Eisenblech, der die Einrichtung eines Spitzballons hat, und der, zum Behufe vollkommener Abkühlung, mit einem zweiten Cylinder, in welchem sich Eis befindet, umgeben ist. Der Hals *c* der Vorlage taucht in eine mit Wasser ganz angefüllte Flasche, die auf einem Stativ steht, um leicht gewechselt werden zu können. Der Tubulus der Vorlage, der so weit sein muss, dass man mit der Hand bequem hineingreifen kann, bleibt während der ganzen Operation offen, und der Cylinder *C* selbst ist ganz mit grossen Eisstücken gefüllt, die immer wieder erneut werden. Das gänzliche Offenlassen der Vorlage ist ein wichtiger für das Gelingen der Operation wesentlicher Umstand, durch dessen Vernachlässigung allein man allen Schwefelkohlenstoff verlieren kann. Schliesst man nämlich die Oeffnung, wie dies bei dergleichen Operationen gewöhnlich geschieht, durch einen Kork, in welchem sich eine Röhre befindet, so entsteht, wenn diese auch nur wenige Linien unter Wasser taucht, ein Druck auf die Wände des Apparates, der hinreichend ist, die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs durch die unzähligen feinen Risse und Sprünge, des bei einer so hohen Temperatur niemals ganz luftdichten Thones durchzupressen, so dass nichts davon in die Vorlage kommt. Man kann sich leicht von der Richtigkeit des Gesagten überzeugen, wenn man, während die Operation im besten Gange ist, den Tubulus auf die oben angegebene Art schliesst, es geht bald nichts mehr über und man erhält, selbst nachdem man wieder Alles geöffnet hat, weniger als vorher. Uebrigens hat man bei gehöriger Kühlung keinen grossen Verlust an Schwefelkohlenstoff beim offenen Tubulus zu befürchten, da die Dämpfe desselben ihrer grossen Dichte (2,64) wegen, alsogleich herabsinken und sich dann verdichten.

Hat man den ganzen Apparat auf die oben beschriebene Weise zusammengestellt, so fängt man an, denselben langsam zu erwärmen. Diess muss mit Vorsicht geschehen und dauert wenigstens zwei Stunden. Die Oeffnung bei *a* ist während dieser Zeit mit einem konischen Stöpsel aus Thon, der vorher in Thonbrei getaucht wurde, verschlossen. Mit der steigenden Tem-

peratur des Apparates geht immer mehr Wasser, begleitet von den gewöhnlichen Destillationsprodukten des Holzes über, und man muss mit dem Eintragen des Schwefels warten, bis diess aufgehört hat, indem der Schwefelkohlenstoff sonst unrein wird und eine lästige Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas die Operation begleitet. Man kann daher Zeit ersparen, wenn man früher die Kohlen in gewöhnlichen unglasirten Töpfen gut durchglüht, sie aber nach ihrer Erkaltung bald in den Apparat einfüllt.

Um den Schwefel einfüllen zu können, öffnet man den Stöpsel bei *a* und schiebt dann etwa 1—1½ Pfund (560—840 Gramme) in die Röhre und schliesst sie wieder. Es beginnt eine starke Gasentwickelung, begleitet von Schwefelblumen, die sich bald allenthalben ablagern. Nach etwa einer Viertelstunde trägt man wieder Schwefel ein und so fort.

Es dauert oft länger als eine Stunde, bis Schwefelkohlenstoff übergeht, man darf sich indess dadurch nicht abschrecken lassen und muss nur getrost Schwefel eintragen, denn wenn der Apparat nicht einen grossen Sprung hat, so erhält man denselben gewiss nach Verlauf von 4 bis 5 Stunden, vom Anfange der Operation an gerechnet, reichlich. Anfangs wird das Wasser in der Vorlegeflasche trübe, dann schwarz und undurchsichtig, man muss es daher öfters wechseln, um den Fortgang der Operation beobachten zu können, auf einmal hat man die Freude, gelbe durchsichtige Kugeln, von der Grösse einer Erbse, bis zu der einer Haselnuss, sich so schnell auf einander folgen zu sehen, dass sie fast einen ununterbrochenen Strom bilden. Beobachtet man alle hier angegebenen Vorsichtsmassregeln, so kann man in 12 bis 14 Stunden 33—40 Pfund (22 Kilogr.) Schwefelkohlenstoff erhalten. Hierzu sind ohngefähr 50 Pfund (24 Kilogr.) Schwefel nothwendig. Hieraus sieht man, dass immer noch viel Schwefelkohlenstoff verloren geht.

Der so erhaltene Schwefelkohlenstoff enthält viel Schwefel aufgelöst und ist, aller Vorsicht ungeachtet, mit etwas Holztheer verunreinigt.

Beim jedesmaligen Eintragen des Schwefels erleidet man einen nicht unbedeutenden Verlust, da sich ein Theil des Schwefelkohlenstoffs entzündet, was auch wegen der sich dabei bildenden schwefligen Säure lästig ist. Man kann diesen Uebelstand vermeiden, wenn man bei *a* einen etwa 6 Zoll weiten und 12 Zoll hohen Cylinder von Eisenblech anbringt, in welchem man Schwefel bis zum Schmelzen erhitzt. Die Oeffnung am Boden dieses Gefässes kann durch einen ganz einfach vom Spengler gearbeiteten Kegel, der an einem über das Gefäss emporragenden Draht befestiget ist, und der, wie Fig. 6 zeigt, so weit gehoben oder gesenkt werden kann, dass gerade so viel Schwefel zufliesst, als man für nothwendig erachtet, geschlossen werden. (*Ann. d. Pharm. XXXIX. p.* 297—302.)

Apparat zur Essigbereitung von Göbel.

Dieser in Fig. 12 auf Taf. II dargestellte Apparat hat folgende Einrichtung: Das Gefäss *A* oben von zehn Zoll, unten von neun Zoll innerm Durchmesser, hat über dem obern fest eingefügten Boden einen zwei Zoll hohen Stand, so dass man beim Füllen mit einer Flüssigkeit diese nur aufzugiessen braucht, um sie mittelst eines zollweiten Bohrlochs in das Gefäss gelangen zu lassen. Einen Zoll über dem untern Boden ist ein hölzerner Hahn angebracht, der mit seinem Ende in die $1\frac{1}{2}$ Zoll weite Oeffnung des Deckels vom Gefässe *B* reicht. Das Gefäss *B* ist 30 Zoll hoch, oben $4\frac{1}{2}$ Zoll, unten $7\frac{1}{2}$ Zoll im Lichten, und ist in einer Höhe von 6 Zoll vom untern Boden ringsum mit 8 Bohrlöchern von $\frac{1}{2}$ Zoll Weite dergestalt versehen, dass diese Oeffnungen schräg von oben nach unten gebohrt sind. Unter dem obern Deckel, zwei Zoll entfernt, ruht auf drei an den Fassdauben angebrachten kleinen Leistchen eine kleine eng durchlöcherte runde Holzscheibe. Einen Zoll vom Boden des Fasses ist eine Glasröhre mittelst eines Korks in dem Fasse befestigt und so gebogen, dass ihre Krümmung bis nahe zur Höhe der untern Fläche der Bohrlöcher reicht. Ihr längerer Schenkel befindet sich über der Spundöffnung des Gefässes *C*. Der ganze Apparat ruht auf einem einfachen Holzgestelle und nimmt so wenig Raum ein, dass er bequem in eine Ecke neben einen geheizten Ofen gestellt werden kann, denn die Essigbildung erfolgt am besten zwischen 24 und 30° C. Alle Gefässe sind mit bandähnlichen Hobelspähnen, aus Birken- oder Ahornholz, angefüllt. In dem Gefässe *B* sind die Hobelspäne mässig stark eingedrückt, in den Gefässen *A* und *C* aber sind sie lockerer aufgeschichtet. Soll der Apparat zum ersten Male in Thätigkeit gesetzt werden, so muss man alle Gefässe mit siedendem Wasser anbrühen, die Hobelspähne müssen zu wiederholten Malen mit Wasser ausgekocht, getrocknet und endlich wieder mit 10 Stoff (= 11 Q.) eines fertigen guten Essigs heiss übergossen und einige Tage lang in dem Apparate damit in Berührung gesetzt werden, damit sich die innern Wände der Gefässe sowohl, wie die Hobelspähne selbst, völlig mit Essig sättigen. Man füllt zu diesem Behufe den Essig in das Gefäss *A*, und lässt ihn mittelst des Hahns in einem dünnen Strahl durch das Gefäss *B* zu *C* mehrmals ablaufen. Ist dies erfüllt, so schreitet man zur Beschickung des Apparats, der nun einige Jahre in ununterbrochener Thätigkeit erhalten werden kann.

Die zu säuernde Flüssigkeit besteht aus 12 Stoff Zucker-Malzwein, 4 Stoff Weingeist von 60 Proc. Tr. oder 0,89 spec. Gew. und 40 Stoff reinem Wasser. Den Zucker-Malzwein erhält man durch Kochen von 4 Pfd. Gerstenmalzschrot mit so viel Wasser, dass die Flüssigkeit nach dem

Coliren 12 Stoff beträgt. In der colirten Flüssigkeit werden 3 Pfd. Rohzucker gelöst und derselben hierauf ein Bierglas voll guter Hefe zugemischt. Nach 2—3 Tagen ist die Gährung vorüber, die Flüssigkeit klärt sich und stellt den Zucker-Malzwein dar, den man nun mit der oben bemerkten Quantität Wasser und Weingeist vermischt. Man füllt das Gefäss *A* mit dieser Flüssigkeit und dem zum Ansäuern gebrauchten Essige an, öffnet den Hahn so weit, dass die Mischung nur tropfenweise in die Oeffnung des Gefässes *B* gelangt. Hier breitet sie sich über die darin befindlichen mit Essig gesättigten Hobelspähne aus, kömmt mit Luft in Berührung, nimmt Sauerstoff auf, und sammelt sich auf dem Boden an. Wenn sie hier so hoch gestiegen ist, dass ihr Niveau über dem Niveau der Glasröhre steht, so fliesst sie von selbst in das Gefäss *C* ab, und dies wiederholt sich so oft, bis alle Flüssigkeit von *A* in *C* übergegangen ist. Sie bedarf dazu 10—12 Stunden. Man stellt nun das Gefäss *C* an die Stelle von *A* und lässt die Flüssigkeit den beschriebenen Weg abermals machen, und wenn der Apparat erst eingerichtet worden ist, wohl noch ein drittes und viertes Mal. Die Flüssigkeit ist jetzt gesäuert. Man zapft 5 Quart davon ab, und giesst zu der zurückgebliebenen Hälfte neue 5 Quart der zu säuernden Flüssigkeit, und fährt nun fort, in ähnlicher Weise den Apparat zu beschicken. Schon nach einigen Tagen hat man nur nöthig, die Flüssigkeit zweimal durchlaufen zu lassen, so dass man jede 24 Stunden 5 Quart Essig bekömmt, wenn der Apparat regelmässig besorgt wird und in der oben angeführten Temperatur sich befindet. Will man ihn dem Weinessig ähnlicher machen, so fügt man zu je 50 Quart noch 8 Loth *Cremor tartari* und 1 Pfd. Zucker. *(Arch. der Pharm. XXVI, S.* 61—65.)

Springmühl's Apparat zu Darstellung des *Liq. ammon. caust.*

Der durch Fig. 8—11 auf Taf. II versinnlichte gusseiserne Apparat des Verf. gestattet auf sehr bequeme und billige Weise die Darstellung von 58—60 Pfd. chemisch reinem *Liq. ammon. caust.* in 3—3½ Stunden. — Er besteht aus einem über einer Feuerung eingemauerten gusseisernen Gefässe *A*, welches in *D* Fig. 9 für sich besonders zu sehen ist, während *E* und *F* den durch 3 Klammern und Schrauben luftdicht aufzusetzenden Deckel mit der Oeffnung *a* für die Gasleitungsröhren und der Oeffnung *b* zum Nachfüllen von Aussen und Innen zeigen. *B* ist die Waschflasche, *C* die Absorptionsflasche, beide, so wie die Röhren, von Glas und alle Verbindungen gehörig lutirt.

Der Hauptvortheil dieser Blase scheint der zu sein, dass in dem Deckel

sich zwei Löcher befinden, das eine um die Gasleitungsröhren anzubringen, das andere, um, nachdem die Mischung aus Kalkhydrat und Salmiak in die Blase gebracht, alles lutirt ist, noch etwas Wasser zur Mischung zu giessen, und zwar auf 12 Pfd. Salmiak ca. 4 Kannen (à 32 Unz.), so dass ein flüssiger Brei entsteht und dadurch vorgebeugt wird, dass das Präparat empyreumatisch werden kann. Ausserdem geht durch den Wasserzusatz die Zersetzung der Mischung weit schneller und leichter von statten, so wie ein viel geringerer Aufwand von Brennmaterial erforderlich wird, als wenn Kalk und Salmiak pulverförmig verarbeitet werden.

Fehlte dieses zweite Loch, und man wäre genöthigt, das Wasser gleich vor dem Lutiren zuzusetzen, so würde die Gasentwickelung gleich beginnen und so das Lutiren nur sehr unvollkommen gelingen. Als Lutum bedient sich der Verf. des gebrannten Gypses mit Zusatz von etwas Mehl (12 Unzen Gyps, 1 Unze Mehl) in Form eines dicken Breies. Ist die Operation beendet, so öffnet man das zweite vermittelst eines Korkes verschlossene Loch, und ist nicht genöthigt, den Apparat auseinander zu nehmen, sondern kann Alles ruhig erkalten lassen, ohne dass ein Zurücksteigen möglich ist.

Der Apparat, der ca. 40 Kannen (à 32 Unzen) Wasser fasst, kostet etwas über 6 Thlr. und ist auf der Hütte von C. und F. Jacobi, Eisenhütte bei Meissen, gefertigt. (*Arch. der Pharm. XXVI, p.* 65—68.)

Delalande's Apparat zu Darstellung der wasserfreien Phosphorsäure.

Der Raum erlaubte es in Fig. 7 auf Taf. II eine Darstellung des Apparates zu geben, der bereits S. 318 dieses Jahrgangs ohne Abbildung beschrieben wurde. Indem wir uns daher auf jenen Artikel beziehen, erklären wir nur die Buchstaben der Abbildung: *A B* ist die Chlorcalciumröhre, *B* der Ballon mit den beiden Tubulaturen *T T*; *F* die Röhre zum Eintragen des Phosphors mit dem kleinern Verbrennungsschälchen *E*. *S* die gekrümmte Verbindungsröhre mit der Zugflasche, auf deren Hals das Rohr *C* mit einem Vorsprunge aufgesetzt ist. *M* ist der Blechmantel, wodurch der mit Kohlen zu füllende Zwischenraum gebildet wird. (*Ann. de Chim. et de Phys. Trois. Sér. I. p.* 117—119.)

Kleinere Mittheilungen.

Griechische Volksmittel. Landerer giebt folgende Fortsezzung der in dieser Beziehung früher bekannt gemachten Notizen: Getrocknete

Igelgalle mit Milch gegen Kolik der Kinder; Auflösung von Kupfervitriol in Citronensaft gegen Augenentzündungen; Wurzel des *Asphodelus fistulosus* (*Σχιαλάπα*), mit Branntwein digerirt, als Abführmittel, in der Gegend von Zeitun; Brei aus Kalkpulver und Honig, Sarikina genannt, als Mittel zu Färbung der Nägel und Haare; das Pulver der sammt Insekten und Eiern zerriebnen thonigen Erdwespennester mit Essig und Oel angerührt gegen hartnäckige Hautausschläge als Umschlag; Galläpfelstückchen in den hohlen Zahn gebracht gegen Zahnschmerzen; Auflegung der Blätter von *Aspidium Filix mas* gegen *Erysipelas;* Blätter und Blüthen der *Anagyris foetida*, welche im Epidaurus so reichlich wächst, dass ihre übelriechenden Ausdünstungen selbst schädlich wirken, zu Zertheilung scrophulöser Geschwülste. (*B. R. XXII, p.* 205—210.)

Haarwuchsbefördernde Tinctur von Landerer. ℞. *Fol. lauri concis.* ℥*jj caryophyll.* ʒ*jj, dig. cum Spir. lavand., spir. Origani ana* ℥*jv per* 6 *dies, tum admisce colaturae Aeth. sulph.* ℥*β.* Diese Tinctur wurde gegen das in Griechenland sehr gewöhnliche Uebel des zeitigen Ausfallens der Haare oft mit Erfolg angewandt. (*B. R. XXII. p.* 206.)

Geheimmittel gegen Epilepsie. Das von den Baronen Sloet und v. Rhemen in Holland seit 200 Jahren besessene *Antepilepticum* ist folgendes: *Pulv. rad. dict. alb. part. XVI, pulv. rad. zedoar. alb. part.* 1. Die Gabe ist, früh nüchtern, für Kinder 1 Messerspitze in Lindenblüthenwasser, für Personen über 10 Jahr ein Fingerhut voll. (*Summar.* 1841, *No* 19.)

Intelligenz-Blatt.

Hierzu eine Steindrucktafel N°. II.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central  Blatt.

3. November 1841. №. 48.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Methode der Stickstoffbestimmung für die organische Analyse, von Varrentrapp und Will.

Es kann nicht geläugnet werden, dass eine Methode, welche den Stickstoff durch Wägung einer seiner einfachen und genau bekannten Verbindungen, wie z. B. den Kohlenstoff als Kohlens., als Wasser den Wasserstoff, auf genaue Weise bestimmt, eine höchst wünschenswerthe Verbesserung unserer organisch-analytischen Methoden sein würde. Und die Verf. haben in der That gefunden, dass alle stickstoffhaltigen Körper, durch Erhitzung mit einem Gemenge von Aetzkali (oder Natron) und Kalk sämmtlichen Stickstoff als Ammoniak entwickeln, und dass man daher durch Auffangung des Ammoniaks in Salzsäure und Fällen der Lösung mit Platinchlorid den Stickstoff mit vollkommner Schärfe als Platinsalmiak bestimmen kann. Bei sehr stickstoffreichen Substanzen wird Anfangs ein Theil des Stickstoffs zu Bildung von Cyan oder Cyansäure verwendet; aber auch die Cyanverbindungen geben bei gehörigem Alkaliüberschusse und hinreichender Hitze zuletzt allen Stickstoff als Ammoniak her. Die Salpetersäure ist die einzige Stickstoffverbindung, in der sich der Stickstoff nicht so bestimmen lässt.

Schmilzt man Cyankalium, cyansaures Kali, Paracyan mit einem Ueberschuss von Kalihydrat in der Rothglühhitze zusammen oder erhitzt man die nämlichen Körper mit einem nicht schmelzbaren Gemenge von Kali- oder

Natron-Hydrat und ätzendem Kalk auf dieselbe Temperatur, so findet eine beträchtliche Ammoniakentwickelung statt, und in dem Rückstande lässt sich keine Spur von Cyan oder einer Cyanverbindung nachweisen. Es ist bei Anstellung dieses Versuches nothwendig, so viel von dem Alkalihydrat anzuwenden, dass aller Kohlenstoff der Materie durch den Sauerstoff des Hydratwassers oxydirt wird. Die Mischung muss wieder weiss werden. Je nach dem Reichthum der Materie an Kohlenstoff und je nach der Temperatur entwickeln sich bei dieser Zersetzung, neben dem Ammoniakgas, auch permanente Gase, wie Sumpfgas, ölbildendes Gas, Wasserstoffgas, oder ein Gemenge derselben und in manchen Fällen auch flüssige Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, wenigstens besitzen die bisweilen gebildeten ölartigen Tropfen ganz den Geruch dieses letzteren Körpers. Zu den an Stickstoff reichsten Körpern gehören das Melamin, das Mellon, das Cyan und seine Verbindungen. Sie enthalten aber alle, in Bezug auf ihren Stickstoffgehalt, so viel oder noch etwas mehr Kohlenstoff, als nöthig ist, damit der durch seine Oxydation auf Kosten des Sauerstoffs des Hydratwassers freiwerdende Wasserstoff im Entstehungsmomente mit dem Stickstoff Ammoniak zu bilden vermag, ohne dass Stickgas unverbunden bleibt. Bei einigen dieser Verbindungen, wie bei dem Mellon und bei dem Melamin, geht die Zersetzung, bei einer hinreichenden Menge des Alkalihydrats, in der That vor sich, ohne dass eine Spur eines permanenten Gases gebildet wird. Aller Kohlenstoff wird in Kohlensäure, die in Verbindung mit dem Alkali bleibt, aller Stickstoff wird in Ammoniak verwandelt, das in Gasform entweicht.

Die Ausführung der Stickstoffbestimmung nach dieser Methode wird nun von dem Verf. folgendermassen beschrieben:

Der Apparat, so wie er Fig. 2 (Taf. II) abgebildet ist, besteht aus einer 16 bis 18 Zoll langen Röhre aus schwer schmelzbarem Glase, wie man es bei den gewöhnlichen Verbrennungen zur Bestimmung des Kohlenstoffs anwendet. Die Röhre ist an ihrem hinteren Ende schief aufwärts in eine Spitze ausgezogen und zugeschmolzen, das vordere Ende lässt man vor der Lampe am Rande glatt ablaufen. Sie ist von einer gewöhnlichen Verbrennungsröhre nicht verschieden, ihre Weite braucht indessen weniger stark zu sein. Man nehme sie etwa 3 Linien weit. An das offene Ende befestigt man, mittelst eines durchbohrten Korkes, der indessen nicht getrocknet zu sein braucht, luftdicht einen Kugelapparat, der, zur Absorption des gebildeten Ammoniaks, Salzsäure enthält. Die Form dieses Kugelapparates weicht von dem Liebig'schen Kaliapparate etwas ab. Dieser letztere würde ohne Zweifel den Zweck der Absorption am besten erfüllen; seiner Construction nach lässt er sich aber nicht leicht und vollständig auswaschen, was nach jedem einzelnen Versuche Bedingung ist.

Den aus drei Kugeln bestehenden, und Fig. 1 in natürlicher Grösse gezeichneten, Absorptionsapparat verfertigt man sich leicht auf folgende Weise: Man zieht eine 3 Linien weite und 4 Zoll lange, etwas starke Glasröhre, an beiden Enden in Spitzen aus, deren eine man so stark als möglich an Glas und von ohngefähr einer Linie Durchmesser zu erhalten sucht (Fig. 3 und 4). In der Entfernung von einem Zoll von den beiden ausgezogenen Enden lässt man bei heftigem Feuer die Röhre zusammenfallen und zieht sie alsdann zu etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll langen, eine Linie weiten Röhren aus. Die Stelle *c* bläst man zu einer Kugel von einem Zoll oder etwas mehr Durchmesser, und die Stelle *b* zu einer nur 5 Linien weiten, am besten etwas länglichen Erweiterung auf; bei *a* wird eine linienweite Röhre angelöthet und die nämliche Stelle alsdann zu einer Kugel von derselben Grösse, wie *c*, aufgeblasen. Man biegt alsdann die Röhren bei *d, e, f, g* nach der in Fig. 1 angedeuteten Richtung und Winkeln.

Man füllt den Apparat durch Eintauchen der Spitze in Salzsäure von gewöhnlicher Stärke (von 1,13 spec. Gewicht) und Aufsaugen der Luft bei *d* so weit mit dieser Säure an, dass der Stand der Flüssigkeit das in Figur 1 angedeutete Niveau erreicht.

Als Zersetzungsmittel dient 1 Gemenge von 1 Th. Kalihydrat mit 3 Th. Aetzkalk, oder noch besser, da das Natron ein kleineres Atomgewicht, grösseren Wassergehalt hat und die Feuchtigkeit noch weniger anzieht, von 1 Th. Natronhydrat mit 2 Th. Aetzkalk. Diese Gemenge lassen sich gut pulvern und schmelzen in Rothglühhitze nicht. Am leichtesten stellt man sich diese Mischungen dar, indem man den ätzenden Kalk mit Natron- oder Kalihydrat schnell in einem Tiegel glüht und fein zerreibt. Oder man zerreibt das geschmolzene und wieder erkaltete Natron- oder Kalihydrat schnell in einem etwas erwärmten Mörser und mischt es innig mit dem durch vorheriges Löschen und Glühen als feines Pulver erhaltenen Aetzkalk in den angegebenen Verhältnissen. Das Gemenge wird, zur Verjagung aller Feuchtigkeit, nochmals gelinde geglüht und in gut verschliessbaren Gläsern mit weiter Oeffnung aufbewahrt.

Wenn man die zu untersuchende, fein zerriebene, stickstoffhaltige Materie getrocknet und gewogen hat, so füllt man die vorher gereinigte und trockene Verbrennungsröhre mit der Mischung von Alkali und Kalk zur Hälfte an, damit man ein bestimmtes Maass für die Menge hat, mit der man die zu analysirende Substanz mischen will. Die Quantität der letzteren, welche man bei der Verbrennung bedarf, kann nach ihrem muthmasslichen Stickstoffgehalt etwas verschieden genommen werden, jedoch ist es selten nöthig, bei stickstoffarmen Körpern mehr als 400 und bei stickstoffreichen Körpern weniger als 200 Milligramme zu nehmen.

Die Mischung der abgewogenen stickstoffhaltigen Materie mit dem abgemessenen Gemenge von Natron und Kalk wird in einem Porcellanmörser, mit mattem Boden, den man vorher etwas erwärmt hat, durch ganz leichtes Umrühren mit der Pistille bewirkt. Beobachtet man diese beiden Vorsichtsmassregeln genau, so ist man vor einem Verluste durch Hängenbleiben der Materie an den Wänden des Mörsers oder an dem Pistille vollkommen gesichert. Wird die Mischung stark gedrückt, oder gar erst in dem Mörser fein zerrieben, oder ist der Mörser nicht ganz trocken, so erleidet man Verlust an Materie, indem dann die Mischung an den Wänden des Mörsers haftet. Nachdem man auf die gewöhnliche Weise die Mischung in die Röhre gebracht hat, spült man den Mörser wiederholt mit etwas Natronkalk nach, füllt die Röhre damit bis etwa auf einen Zoll vor der Mündung und schiebt nun einen lockeren Stöpsel aus vorher geglühtem Asbeste vor. Dieser Asbeststöpsel bezweckt, ein möglicherweise stattfindendes Ueberreissen von feinen Staubtheilchen durch die bei der Verbrennung sich entwickelnden Gase zu verhüten, was namentlich bei Anwendung des Gemenges von Kalihydrat und Kalk zu unrichtigen Resultaten Veranlassung geben könnte, insofern das Kaliumplatinchlorid in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel dem Ammoniumplatinchlorid vollkommen gleich ist. Auch in dieser Hinsicht ist die Anwendung von Natronhydrat der des Kalihydrats vorzuziehen, da das lösliche Natriumplatinchlorid aus dem Platinsalmiak durch Waschen entfernt wird.

Durch einen weichen, gutschliessenden Kork verbindet man nun den Salzsäureapparat mit der Röhre, welche die Mischung enthält, legt diese in einen gewöhnlichen Verbrennungsofen und treibt durch Erwärmung der Kugel *a* mittelst einer glühenden Kohle etwas Luft aus, um sich zu versichern, dass der Apparat vollkommen schliesst. Ist letzteres der Fall, so bringt man, durch Umgeben der Röhre mit glühenden Kohlen, gerade wie bei der Kohlenstoffbestimmung, zuerst den vordern Theil der Röhre, der nichts von der organischen Materie enthält, ins Glühen, damit bei dem nachherigen Vorschreiten mit der Verbrennung nichts unzersetzt überdestilliren kann. Der Kork muss so warm als möglich erhalten werden, damit er keine Feuchtigkeit zurückbehält oder aufnimmt, welche durch Absorption von Ammoniak einen Verlust von Stickstoff nach sich ziehen würde.

Sobald die Röhre rothglüht, rückt man mit dem Feuer weiter. Es bildet sich Kohlensäure aus dem Sauerstoff des Hydratwassers mit dem ganzen oder theilweisen Kohlenstoffgehalt der Substanz; der freiwerdende Wasserstoff vereinigt sich mit dem Stickstoff im Entstehungsmoment zu Ammoniak, was in Gasform entweicht. Zugleich entwickelt sich, je nach dem Gehalte der organischen Materie an Kohlenstoff, reines Wasserstoffgas oder Kohlen-

wasserstoffgas, welche von der Säure nicht absorbirt werden und so den Gang der Verbrennung deutlich erkennen lassen.

Es ist hierbei zu beachten, dass die Verbrennung stets so schnell geleitet wird, dass fortwährend und ununterbrochen eine Gasentwickelung stattfindet. Man hat keine Sorge zu tragen, dass Ammoniakgas entweiche; die Absorption ist so vollständig und geht so rasch vor sich, dass man eher ein Zurücksteigen zu fürchten hat. Wenn die Entwickelung der Gase auch nur für kurze Zeit aufhört, so steigt die Flüssigkeit in die Kugel *a* zurück und diess kann bei unachtsam geleitetem Feuer so heftig geschehen, dass ein Theil in die Röhre *d* und von dort in die Verbrennungsröhre tritt, wodurch jedenfalls der Versuch unbrauchbar wird.

Da sich nämlich, wenn durch die erste Erhitzung die Luft zum grössten Theile aus dem Apparate verdrängt ist, fast reines Ammoniakgas entwickelt, so wird dieses von der Salzsäure mit solcher Heftigkeit absorbirt, dass, selbst wenn die der Röhre am nächsten stehende Kugel des Absorptionsapparates noch so gross ist, ein heftiges Zurückspritzen der Salzsäure bis in die Verbrennungsröhre fast unvermeidlich wird. Man beugt diesem Uebelstande sehr leicht vor, wenn man beim Mischen der stickstoffhaltigen Materie mit dem Natronkalke ein etwa gleiches Gewicht der ersteren von einer stickstofffreien organischen Substanz, wie z. B. Zucker, beimengt. Dieser liefert bei seiner Zersetzung durch das Alkalihydrat permanente Gase, welche das Ammoniak gewissermassen verdünnen, seine Absorption durch die Salzsäure etwas verlangsamen und so das Zurückspritzen der letzteren in die Verbrennungsröhre gänzlich verhindern.

Nachdem man nach und nach die Röhre ihrer ganzen Länge nach zum Glühen gebracht und die Gasentwickelung völlig aufgehört hat, welches eintritt, wenn alle auf der Oberfläche ausgeschieden gewesene Kohle oxydirt ist, d. h. also, wenn die Mischung wieder weiss erscheint, bricht man die hinten aufwärts stehende Spitze der Verbrennungsröhre ab und saugt das mehrfache Volum der letzteren an atmosphärischer Luft durch den Absorptionsapparat, um alles in der Röhre noch vorhandene Ammoniak zu binden. Man kann dieses Durchsaugen der Luft mittelst einer auf die Spitze *g* des Absorptionsapparates aufgesetzten Kaliröhre bewerkstelligen; wodurch man vor den, der durchstreichenden Luft folgenden, sauren Dämpfen vollkommen geschützt ist.

Das Weisswerden der Mischung in der Verbrennungsröhre ist aus dem Grunde Bedingung, weil das Ammoniak bei Berührung mit Alkali und Kohle in höherer Temperatur leicht blausaures Ammoniak, also Cyan bildet, was einen Verlust an Stickstoff in der Bestimmung zur Folge haben würde. Bei

hinreichend starker Hitze verbrennt aber leicht alle Kohle und man hat die Bildung von Cyan durchaus nicht zu fürchten.

Mit stickstoffhaltigen Flüssigkeiten verfährt man gerade wie bei ihrer Verbrennung mit Kupferoxyd; man bringt nämlich zuerst etwas von dem Natronkalk in die Verbrennungsröhre, hierauf das Kügelchen mit der bekannten Menge von Substanz, dessen Spitze man vorher abgebrochen hat, und füllt dann die Röhre mit dem alkalischen Gemenge. Zuletzt bringt man ebenfalls wieder einen lockeren Asbestpfropf an.

Am sichersten und geregeltsten geht die Operation, wenn man zuerst das vordere Drittheil der Röhre erhitzt und nun durch Erwärmen des hinteren Endes die Substanz aus der Kugel treibt; sie vertheilt sich dann in dem mittleren Theile der Röhre, ohne dort auf einmal zersetzt zu werden und wenn man nun langsam von vorn nach hinten zu feuern fortfährt, so ist es leicht, eine stets gleichförmige Gasentwickelung zu bewerkstelligen.

Nach vollendeter Verbrennung und nach dem Durchsaugen von Luft durch den ganzen Apparat entleert man den Inhalt des Absorptionsapparates durch die Röhre *g* in eine kleine Porzellanschale. Mittelst einer Spritzflasche bringt man in den Apparat vorerst etwas einer Mischung von Alkohol und Aether, womit man alle Theile desselben durch aufeinanderfolgendes Umschwenken in den Kugeln in Berührung zu bringen sucht; die Flüssigkeit giesst man zu der salmiakhaltigen Säure und setzt nun das Auswaschen des Apparats mit Wasser so lange fort, bis es ohne saure Reaction daraus abfliesst. Das erste Ausspühlen mit Alkohol bezweckt nur die Auflösung von bisweilen vorhandenem Kohlenwasserstoff, der die inneren Wände für das Wasser unbenetzbar macht und also das vollkommene Auswaschen erschwert. Selten bedarf man mehr als 1 — 1½ Unzen Flüssigkeit zur Entfernung alles Salmiaks aus dem Apparate.

Man setzt nun der salmiakhaltigen Flüssigkeit reine Platinchloridlösung im Ueberschuss zu und verdampft das Ganze in einem durch eine Spirituslampe geheizten oder überhaupt völlig vor Staub geschützten Wasserbade zur Trockne. Bei gut geleiteter Verbrennung fällt der so erhaltene, trockene Platinsalmiak immer schön gelb aus; war die Materie sehr kohlenstoffreich oder schwer zu verbrennen, so besitzt der Platinsalmiak eine dunklere Farbe, indem sich die Salzsäure bei dem Abdampfen in Berührung mit dem vorhandenen Kohlenwasserstoff schwärzt. Diese Farbe hat indessen auf das Resultat keinen Einfluss, vorausgesetzt, dass man ebenso sorgfältig auswäscht.

Den trocknen Rückstand in der Porzellanschale übergiesst man, nach dem Erkalten, mit einem Gemenge von 2 Volumen starkem Alkohol und 1 Volum Aether, worin der Platinsalmiak völlig unlöslich, das überschüssige Platinchlorid jedoch sehr leicht löslich ist. Man erkennt sogleich an der

entstehenden gelben Färbung der Flüssigkeit, ob man einen Ueberschuss von Platinchlorid zugesetzt hat. Ist die Flüssigkeit farblos, so fehlt es an letzterem.

Den Niederschlag bringt man nun auf ein bei 100° getrocknetes und in einem bedeckten Tiegel oder in einer Röhre gewogenes Filtrum. Man bewirkt dies am leichtesten und schnellsten auf die Weise, dass man die Schale, nach dem Ausgiessen der Flüssigkeit auf das Filtrum, in etwas senkrechter Lage über letzteres hält und nun mittelst der Spritzflasche den schweren Niederschlag vollständig herausspült. Er wird auf dem Filtrum mit derselben Mischung von Alkohol und Aether ausgewaschen, bis die abfliessende Flüssigkeit farblos ist, keinen Rückstand mehr hinterlässt oder nicht mehr sauer reagirt. Der völlig ausgewaschene Niederschlag wird dann sorgfältig bei 100° C. getrocknet, wieder in einem bedeckten Tiegel oder in einer Röhre gewogen und aus seinem Gewichte die Quantität des Stickstoffs berechnet. Man thut gut, zur Controle dieser Wägung, den Platinsalmiak vorsichtig zu glühen und aus dem erhaltenen Platin den Stickstoffgehalt wieder zu berechnen. Der Platinsalmiak war rein, wenn bei vorsichtiger Zersetzung der Stickstoffgehalt, welchen man aus dem erhaltenen Platin berechnet, nicht merklich von dem ersteren differirt.

Bei diesem Glühen des Platinsalmiaks thut man, wie dies schon H. Rose bei Gelegenheit der Bestimmung des Ammoniaks, in den kohlensauren Verbindungen desselben anempfohlen hat, am besten, den Niederschlag in dem Filter eingewickelt, mit aufgelegtem Deckel des Tiegels und anfangs bei sehr vorsichtiger Erhitzung zu zersetzen. Versäumt man dies, so erleidet man sehr leicht einen Verlust an Platin und folglich an Stickstoff, da dieses Metall von Salmiakdämpfen und Chlor sehr leicht mechanisch mit fortgerissen wird.

Es ist noch ganz besonders hervorzuheben, dass man sich zu dieser Art von Stickstoffbestimmung eines vollkommen reinen Platinchlorids bedienen muss. Es darf namentlich keinen Platinsalmiak aufgelöst enthalten, da dieser jedenfalls beim Verdampfen und Uebergiessen der Masse mit Alkohol und Aether unlöslich zurückbleiben, und so das Gewicht des Platinsalmiaks oder Platins vermehren würde. Es ist schwer, den durch Zersetzung des reinen Platinsalmiaks erhaltenen Platinschwamm durch blosses Erhitzen von allem Salmiak zu befreien. Kocht man einen solchen Platinschwamm mit destillirtem Wasser aus, so giebt die abgegossene Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd meistens einen nicht unbeträchtlichen Niederschlag von Chlorsilber. Es ist deshalb immer rathsam, den Platinschwamm, vor der Auflösung in Königswasser, wiederholt mit reinem Wasser auszukochen.

Es ist ebenso einfach und für die Resultate noch zuverlässiger, den

Stickstoff in der Form von Platinsalmiak zu wägen, als letzteren durch Glühen in Platin zu verwandeln und daraus den ersteren zu berechnen. Wägt man den Stickstoff als Platinsalmiak, so hat man für je 177 Theile des ersteren 2788 Theile des letzteren auf der Wage; auf dieselbe Quantität Stickstoff aber nur 1233 Th. metallisches Platin. Die Wägungsfehler müssen also bei Platinsalmiak schon doppelt so gross sein, wenn sie einen gleichen Nachtheil auf das Resultat ausüben sollen, wie bei Platin. Das Gewicht des Platinsalmiaks bleibt auch bei längerem Trocknen bei 100° constant, und das Filtrum verändert sich durchaus nicht, wenn derselbe vollkommen ausgewaschen war.

Zu Prüfung der Methode wurden folgende Bestimmungen des Stickstoffs in bekannten Körpern vorgenommen:

Harnstoff: 46,79; nach W. n. Liebig 46,73; Rechnung 46,76.

Harnsäure: 33,18; n. Liebig 33,36; Rechnung, 33,37.

Taurin: 11,00; n. Demarçay 11,29; Rechnung 11,27.

Oxamid: 31,7; n. Dumas 31,85; Rechnung 31,8.

Caffein: 28,90; Liebig 28,78, Mulder 28,52; Rechnung 28,83.

Asparagin: 21,27; Liebig 21,17; Rechnung 21,27.

Melamin: 66,22; Liebig 66,67; Rechnung 66,56.

Hippursäure: 7,78; Liebig 7,82; Rechnung 7,82.

Amygdalin: 3,12 — 2,96; W. u. Liebig 3,07; Rechnung 3,07.

Narcotin bei 100°, krystall.: 3,77 — 3,72; Regnault 3,46, Liebig 2,51. Rechnung nach Liebig's älterer Formel C_{40} H_{40} N_2 O_{12} 3,78, nach Liebig's neuer Formel 3,11, nach Regnault 3,44.

Piperin: 4,61 — 4,31; Liebig 4,09; Regnault 4,9; Rechnung nach Liebig's Formel C_{40} H_{44} N_2 O_8 4,09, nach Regnault's Formel C_{34} H_{38} N_2 O_6 4,90. Um zu entscheiden, nahm man Atomgewichtsbestimmungen durch Absorption von Salzsäuregas vor. Das Gas wird vom Piperin unter Erwärmung und ohne Wasserabscheidung absorbirt; die geschmolzene Verbindung erstarrt krystallinisch, wird durch W. zersetzt, löst sich aber in Alkohol; Platinchlorid giebt mit der alkalischen Lösung eine orangegelbe, warzig-krystallinische, platinhaltige, aber, wie es scheint, sich durchs Auswaschen zersetzende Verbindung. Die vom Piperin absorbirte Salzsäuremenge betrug 13,74 — 13,05 p. c., woraus das Atomgew. des Piperins 3314 — 3490. Regnault's Formel ist daher die richtige.

Brucin: Kryst.: 6,60 — 6,69, bei 130° getrocknet 7,24 p. c. Stickstoff; Liebig 5,07; Regnault 7,05 — 7,09. Man bestimmte durch Analys. grösserer Mengen von Brucinplatinchlorid das Atomgewicht und fand in dem bei 120 — 130° getrockneten Salze 16,46 — 16,59 — 16,52 — 16,50 p. c. Platin, woraus das Atomgewicht des Brucins 4920,0 — 4860,0 —

4889,8—4896,8. Das lufttrockne Brucin verliert bei 100° 13,09, bis 130° 14,60 p. c. Wasser. Diese Resultate entsprechen der Formel $C_{44} H_{50} N_4 O_7 + 7$ aq für das Brucin, wonach das trockne Brucin 7,48 N enthält und ein Atomgewicht = 4729 hat; der Wassergehalt würde 14,27 p. c. sein müssen. Die Platinverbindung $C_{44} H_{50} N_4 O_7 + Cl_2 H_2 + Pt Cl_4$ müsste 16,59 p. c. Platin enthalten. — Im schwefels. Brucin fand man 12,33 p. c. aq. und im lufttrocknen Salze 8,87 Schwefels., was der Formel $C_{44} H_{50} N_4 O_7$, 7 aq $+ SO_3$, aq entspricht. — Von dem Strychnin nach Liebig ($C_{44} H_{46} N_4 O_4$) unterscheidet sich dann das Brucin nur durch ein *plus* von $2 H_2 O$ und O.

Saures äpfels. Ammoniak. Bei organischsauren Ammoniaksalzen bewirkt man die Mengung mit dem Natronkalk blos kalt durch Untereinanderschütteln in der Röhre. Die Analyse wurde nur als Probe angestellt, nicht etwa um die Methode auch für Analyse der Ammoniaksalze allgemein zu empfehlen, da man dazu directere Mittel hat. Man fand 11,45 p. c. Ammoniak, die Rechnung verlangt 11,28 p. c.

Senföl: 14,30—14,12 p. c. N. Die Verf. bestätigen die Angabe Liebig's, dass das Senföl 32,1 S und keinen Sauerstoff enthält.

Die von den Verf. mit dem Harmalin und den Thierstoffen angestellten Analysen werden wir bei anderen Gelegenheiten mittheilen.

Es wurde bereits erwähnt, dass die Methode sich nicht für die Analyse salpetersäurehaltiger Körper eignet; es gilt dies auch von jenen, die ihren Stickstoffgehalt der Einwirkung der Salpetersäure verdanken. Alle diese Materien zeichnen sich durch einen grossen Reichthum an Sauerstoff aus, der sich bei ihrem Erhitzen für sich oder mit dem Hydrate eines Alkali's gemengt, zuerst und vorzugsweise auf den Kohlenstoff der organischen Materie wirft und denselben zu Kohlensäure oxydirt. Es wird bei Zersetzung dieser Verbindungen mittelst Kalihydrat nicht Wasserstoff genug frei, um allen Stickstoff in Ammoniak überzuführen.

Die Verf. haben indessen gefunden, dass, wenn man ein salpetersaures Salz, Salpeter z. B., bei Gegenwart einer stickstofffreien organischen Materie mit Kalihydrat oder dem nicht schmelzbaren Gemenge von Natronhydrat und Kalk zum Rothglühen erhitzt, ein grosser Theil des Stickstoffs als Ammoniak wieder erhalten wird. Diese Ammoniakbildung wächst bis zu einem gewissen Grade, als man die Quantität der zugesetzten stickstofffreien organischen Materie vermehrt.

Daraus geht offenbar hervor, dass Stickgas und Wasserstoffgas, die sich im Entbindungsmoment begegnen, gleichgültig, ob sie in einer einzigen Verbindung oder in zwei verschiedenen Verbindungen enthalten sind, sich zu Ammoniak mit einander vereinigen.

Wenn es sich bestätigen sollte, dass, wie Desfosses angiebt, beim Hinüberleiten von Stickgas über ein glühendes Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle sich Cyan bildet, so war auch Grund vorhanden zu vermuthen, dass beim Zusammentreffen von Stickgas mit im Entstehungsmomente freiwerdendem Wasserstoffgase, sich Ammoniak bilde. Die Bedingung hierzu wäre, bei Ausführung einer Stickstoffbestimmung nach der beschriebenen Methode gegeben und es konnte, wenn sich Ammoniak bildete, in dem Resultate der Analyse ein Ueberschuss von Stickstoff erhalten werden, von dem Stickgas der atmosphärischen Luft nämlich, welche die Verbrennungsröhre erfüllt.

Leitet man ein Gemenge von Stickgas und Wasserstoffgas, wie man es durch Zersetzung von Ammoniakgas in einer mit metallischem Eisen gefüllten, glühenden Röhre erhält, also in dem Verhältnisse, wie sie Ammoniak bilden, über ein in einer Glasröhre rothglühendes Gemenge von verkohltem Weinstein und Kalk, über ein Gemenge von frisch geglühtem Kienruss und Natronkalk oder endlich über die blosse Mischung von Natron und Kalk, so beobachtet man nicht die geringste Bildung von Ammoniak. Die Gase wurden vorher durch concentrirte Schwefelsäure geleitet; sie waren also wasser- und ammoniakfrei; an das vordere Ende der zum Glühen erhitzten Röhre, welche die oben erwähnten alkalischen Gemenge enthielt, war ein Absorptionsapparat mit Salzsäure angebracht. Nach dem langsamen Durchleiten von ungefähr 3000 Cubikcentimetern des Gasgemenges, bei jedem Versuche, hatte sich nicht so viel Ammoniak erzeugt, dass es als Platinsalmiak bestimmbar gewesen wäre. (*Ann. der Ch. u. Pharm. XXXIX. p.* 257—296.)

Unterscheidung von Gummi, Dextrin, Traubenzucker und Rohrzucker, nach Trommer.

Nach einer Mittheilung von Mitscherlich an die Akademie der Wissenschaften zu Berlin hat Trommer Versuche angestellt, um Gummi, Dextrin, Traubenzucker und Rohrzucker von einander zu unterscheiden und besonders den Traubenzucker in sehr geringer Menge zu entdecken. Trommer versetzt die Auflösung dieser Substanzen mit einer Kaliauflösung und setzt dann eine verdünnte Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd hinzu. Die Gummiauflösung giebt einen blauen Niederschlag, welcher in alkalischem Wasser unlöslich, in reinem Wasser löslich ist und gekocht werden kann, ohne dass er schwarz wird, ein Beweis, dass der Niederschlag nicht Kupferoxydhydrat ist, welches schon bei 100° C. sein Wasser abgiebt und schwarz wird, sondern dass er eine Verbindung von Gummi mit Kupferoxyd ist.

Ebenso verhalten sich Amylum und Gummi-Traganth, wenn man sie in wässrigem Kali auflöst und dann eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd hinzusetzt; eine Dextrinauflösung dagegen giebt, ohne eine Spur eines Niederschlags, eine tief blau gefärbte Flüssigkeit, welche, wenn man sie eine Zeit lang stehen lässt, sich nicht verändert, woraus aber, wenn sie bis 85° C. erhitzt wird, sich bald Kupferoxydul, als rother krystallinischer Niederschlag, ausscheidet, welcher in Salzsäure sich vollständig auflöst. Versetzt man eine Gummiauflösung mit etwas Dextrin, so erhält man stets neben dem Niederschlage eine blau gefärbte Flüssigkeit und versetzt man Dextrin mit etwas Gummi, eine tief blau gefärbte Flüssigkeit und einen Niederschlag. Dextrin ist demnach eine von Gummi durchaus verschiedene Substanz; durch dieses Verhalten kann man sich auch leicht überzeugen, dass im arabischen Gummi und anderen Gummiarten kein Dextrin vorhanden ist; ferner, dass wenn Amylum, sei es vermittelst Salzsäure oder Salpetersäure, nach der jetzigen gebräuchlichen Methode in Dextrin oder vermittelst Schwefelsäure, vermittelst des Malzextracts oder einer thierischen Schleimhaut, zuerst in Dextrin und dann in Traubenzucker umgeändert wird, sich dabei kein Gummi als Zwischenprodukt bildet; erhält man einen Niederschlag, so rührt dieser von noch unzersetztem Amylum her, welches man leicht durch einen Zusatz von einer wässrigen Jodauflösung erkennen kann. Versetzt man eine Auflösung von Traubenzucker und von Kali so lange mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, als das ausgeschiedene Kupferoxydhydrat sich noch wieder auflöst, so findet bei der gewöhnlichen Temperatur nach sehr kurzer Zeit ein Ausscheiden von Kupferoxydul statt; erwärmt man die Auflösung, so scheidet sich, selbst wenn man auch wenig schwefelsaures Kupferoxyd hinzugethan hat, sogleich Kupferoxydul aus, und die Flüssigkeit wird sehr bald farblos; eine Flüssigkeit, welche $\frac{1}{100000}$ Traubenzucker enthält, giebt, wenn sie gekocht wird, noch einen sichtbaren Niederschlag, und wenn sie $\frac{1}{1000000}$ enthält, so sieht man, wenn man das Licht darauf fallen lässt, noch deutlich eine röthliche Färbung. Eine Auflösung von Rohrzucker mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, färbt sich intensiv blau; sie kann, wenn man Kali im Ueberschuss anwendet, aufgekocht werden, ohne dass sich Kupferoxydul ausscheidet, welches nur erst nach längerem Kochen stattfindet, und wenn man den Versuch ohne Temperaturerhöhung angestellt hat, so bleibt die Auflösung mehrere Tage hindurch unverändert und nur nach langem Kochen scheidet sich Kupferoxydul aus; eine geringe Ausscheidung von Kupferoxydul findet gleichfalls statt, wenn man sie lange stehen lässt, nach mehreren Wochen jedoch ist die Reduction des Kupferoxyds noch nicht vollständig erfolgt. Man kann durch dieses Mittel sehr leicht zeigen, dass Rohrzucker, welchen man mit Hefe versetzt, sich zuerst

und zwar sehr schnell, in Traubenzucker umändert, welcher alsdann in Gährung übergeht; Milchzucker verhält sich wie Traubenzucker, er bewirkt jedoch die Reduction des Kupferoxyds zu Kupferoxydul noch rascher. Am wichtigsten ist diese Methode, die kleinsten Mengen Traubenzucker zu entdecken, für die Aufsuchung derselben im Chymus, Chylus- und im Blute; im Blute hat Traubenzucker sich auf diese Weise noch nicht auffinden lassen, obgleich $\frac{1}{10000}$ Traubenzucker dem Blute zugesetzt, deutlich wieder nachgewiesen werden konnte. (*Ann. d. Ch. u. Pharm. XXXIX. p.* 360—362.)

Bereitung eines wirksamen *Ceratum Mezerei* nach Pleischl.

Frische zur Blüthezeit gesammelte Seidelbastrinde wird nach dem Trocknen zerschnitten und mit Weingeist von 0,850 spec. Gew. übergossen, so dass dieser ungefähr fingerhoch die Rinde bedeckt. Nach 2- oder 3tägiger Digestion wird die Tinctur abgegossen, und der Rückstand noch ein paar Mal mit neuen Portionen Weingeist ausgezogen. Sämmtliche Tinctur wird dann mit Kalkhydrat, welches aus 1 Th. ätz. Kalk und 3 Th. Wasser bereitet ist, und wovon man auf 1 Pfd. (Medicinalgewicht) der verwendeten Rinde 4 Unzen Kalkhydrat berechnet, geschüttelt. Man lässt das Ganze unter öfterm Umschütteln so lange an einem mässig warmen Orte digeriren, bis die Tinctur eine lichtgelblichgrüne Farbe angenommen hat, und auf Zusatz von neuem Kalkhydrat kein brauner Niederschlag mehr erfolgt. Diese Entfärbung geht sehr schnell vor sich und kann in längstens einem Tage vollendet sein. Man vermeide einen zu grossen Ueberschuss an Kalkhydrat, wodurch die Ausbeute und die Güte des Präparats vermindert würde. Das Kalkhydrat scheidet ein braunes Hartharz, womit es sich unauflöslich verbindet, von der grünen wirksamen Substanz, die aufgelöst bleibt. Von dem Niederschlage getrennt, trübt sich das Filtrat gewöhnlich nach einiger Zeit, weil etwas Kalk in der Tinctur aufgelöst bleibt; diese Trübung wird durch Zusatz einiger Tropfen Chlorwasserstoffsäure verhütet, oder die bereits entstandene wieder aufgelöst. Den Kalk könnte man übrigens auch durch Durchleiten von Kohlensäure und nochmaliges Filtriren abscheiden, um die Tinctur klar zu erhalten. Diese wird dann aus dem Wasserbade fast bis zur Trockne abdestillirt, so dass kaum mehr 2 bis 3 Unzen zurückbleiben. Die wirksame grüne Substanz findet sich als eine weiche Masse nebst einer honigdicken Flüssigkeit aus extractiven Theilen und Kalksalzen bestehend auf dem Boden des Destillirgefässes. Diese extractiven Theile sind in Wasser leicht löslich und müssen weggewaschen werden.

Die rückständige wirksame Substanz wird nach gehörigem Auswaschen mit Wasser aus dem Destillirgefässe genommen, bei äusserst gelinder Wärme abgetrocknet und aufbewahrt. Sie besitzt eine vorzüglich schöne grüne Farbe, einen ausgezeichnet scharfen Geschmack, einen eigenthümlichen Geruch und eine weiche butterähnliche Consistenz; von Weingeist, Aether, Oelen und Fetten wird sie leicht aufgelöst; im Wasser ist sie unlöslich, auch ist sie nicht flüchtig; in der Hitze zersetzt sie sich sehr leicht.

Zur Bereitung des Seidelbast-Cerats gibt Pleischl folgendes Verhältniss:

℞. *Cerae flavae* ℥β
Ol. Olivar ℥j
Substantiae virid. acris Mez. ʒj.
M. f. l. a. ceratum.

Das Wachs zerlasse man hierbei zuerst im erhitzten Oele, dann löse man vor dem Erkalten die grüne Substanz darin auf und giesse die Mischung in Papierkapseln aus.

Das Seidelbastcerat hat eine schöne grüne Farbe und die Eigenschaft, in Zeit von 10 bis 12 Stunden auf der Haut einen griesigen Ausschlag hervorzubringen, welcher sich nach und nach vergrössert, so dass linsengrosse Bläschen entstehen. Während der Zeit als das Cerat aufgelegt ist, empfindet man nicht den geringsten Schmerz; und nur gegen das Ende hin, wo schon Blasenbildung eintritt, stellt sich ein Kitzeln ein. Die Heilung der vorhandenen Bläschen erfolgt binnen 2 bis 3 Tagen, besonders wenn man sie mit *Ung. Lithargyri (Ceratum saturni)* bestreicht. Grosse und vereinigte Blasen, wie von einem Vesicatorpflaster, konnten durch das Seidelbastcerat oder durch die grüne Substanz für sich applicirt, nicht erhalten werden. Auch das mittelst Aether bereitete reine Mezerin macht keine grossen Blasen; eben so verhält sich eine Auflösung desselben in fettem Oel, welche man erhält, wenn das Oel mehrere Male mit neuen Quantitäten Seidelbastrinde digerirt wird.

Pleischl empfiehlt noch eine weingeistige Auflösung der grünen Seidelbastsubstanz zur arzneilichen Anwendung, und zwar nach folgender Vorschrift bereitet:

℞. *Subst. virid. Mezerei Gr. V.*
Alcoholis grav. spec. 0,850 ℈j.

M. D. S. Auf die Haut zu tröpfeln und nach dem Eintrocknen die Stelle mit Leinwandstreifen zu überbinden.

Indessen giebt es auch ein Mezerin-Cerat, welches über alle Erwartung binnen 5—6 Stunden eine sehr hohe, volle und vereinigte Blase hervorbringt, und deshalb die Aufmerksamkeit des ärztlichen Publikums auf sich

zieht. Es hat eine schmutzig grüne Farbe und zeigt gegen das Licht gehalten schwach glänzende Punkte, die sich unter dem Mikroskope als sehr kleine Krystalle erkennen lassen; es enthält nach PLEISCHL's Versuchen *Cantharidin;* wahrscheinlich wird es so bereitet, dass man Seidelbast und Canthariden mit Aether auszieht, und die dadurch erhaltene Tinctur der Destillation unterwirft. Der dadurch erhaltene blasenziehende Auszug lässt sich dann leicht auf beliebige Weise mit Schweinfett mischen oder wie oben in einem Cerat auflösen. PLEISCHL versuchte jedoch ein solches blasenziehendes Cerat dadurch zu bereiten, dass er die gepulverten Canthariden mit Wasser auszog, und das dadurch erhaltene Canthariden-Extract mit erhitztem Baumöl behandelte, um das Cantharidin aufzulösen. Dieses Oel gab mit Wachs und Mezerin nach obiger Vorschrift ein Cerat, welches in Zeit von 3 bis 4 Stunden, und selbst noch früher, hohe Blasen zog, ohne viel Schmerz zu machen.

Ein solches Cantharidin enthaltendes Mezerin-Cerat hat vor dem gewöhnlichen Vesicatorpflaster den Vorzug, dass es in sehr kurzer Zeit Blasen zieht ohne viel Schmerzen zu machen, und ohne auf das Harnsystem in dem Grade reizend zu wirken, wie dies bei dem Cantharidenpflaster bisweilen der Fall ist.

Schliesslich bemerkt PLEISCHL noch, dass man unter dem Namen *Ceratum Mezerei* (wahrscheinlich in Wiener-Apotheken?) ein Präparat antrifft, welches gar kein Mezerin enthält, und nur ein mit Curcumä und Indigo grün gefärbtes Canthariden-Cerat ist, welches Blasen zieht, und mitunter wohl auch *Euphorbium* und *Tartarus emeticus* enthält. Die Mezerinsalbe ist oft nichts anderes als ein Gemisch von Fett mit *Tinctura Cantharidum* et *Euphorbii* mit *Extractum Sabinae alkoh.* u. dergl. grün gefärbt.

Ein reines *Ceratum Mezerei* ist, wenn man es in geringer Menge auf einem Uhrglase über einer Weingeistlampe schmilzt, vollkommen durchsichtig, während ein *Euphorbium* — oder *Tartarus emeticus* — haltendes Cerat von herumschwimmenden ungelösten Theilen stets trübe erscheint und einen fremdartigen Geruch hat. *(B. R. XXII. p. 227 — 232.)*

Ueber *Linum catharticum*, von PAGENSTECHER.

Diese Pflanze enthält nach der Untersuchung des Verfs. Pflanzenleim, Eiweiss, gelben in Wasser und Weingeist löslichen fast geschmacklosen extractiven Farbstoff, ein sprödes, hellbraunes; in Aether, Weingeist und ätherischen Oelen lösliches, kratzend bitter und scharf schmeckendes Harz, ein ähnlich schmeckendes, fettes, braunes, dickflüssiges Oel, Chlorophyll, Pflan-

zenfaser, pflanzensaure Kalk- und Kalisalze, Kieselerde, Eisenoxyd und einen eigenthümlichen Stoff, Linin.

Man erhält letzteren auf folgende Art: 1 Pfd. getrocknetes Kraut wird 3 Mal hintereinander mit 4 Maass Wasser im Wasserbade extrahirt und jedesmal durchgeseiht, die vereinigten Auszüge zur Extractdicke verdunstet, mit 9 Pfd. Alkohol von 30° Beck behandelt, die erhaltene Tinctur mit 1 Pfd. W. vermischt und bei gelindem Feuer der Alkohol abdestillirt. Die trübe rückständige Flüssigkeit setzt beim Stehen eine harzähnliche zerreibliche Substanz ab, welche man von der Flüssigkeit trennt, mit Wasser auswäscht und durch Aether oder kalten Alkohol von 24° Beck von beigemischtem gelbem Harze befreit. Man erhält so per Pfd. Kraut 10 Gran der reinen Substanz.

Das reine Linin ist ein weisses, der *Magnesia alba* ähnliches, Pulver von rein scharfem Geschmacke, völlig neutral, schwerer als Wasser, bei 125° schmelzbar, in Wasser und Terpentinöl unlöslich, in Aether und Alkohol löslich. Aus absolutem Alkohol erhält man es durch freiwillige Verdunstung zuweilen krystallinisch. Es enthält keinen Stickstoff. In Ammoniak löst es sich nicht, in Kalilauge ein wenig, in verdünnten Säuren gar nicht. Conc. Schwefels. färbt sich aber damit violettroth, conc. Salpeters. giebt eine gelbe Färbung unter Bildung krystallinischer Blättchen, aber ohne Oxalsäurebildung. *(B. R. XXII. p.* 311—317.)

Kleinere Mittheilungen.

Krystallinischer Stoff der unreifen Oliven von Landerer. Bekanntlich hat der Verf. früher durch verd. Schwefels. aus den Oelbaumblättern einen krystallin. Stoff ausgezogen. Er behandelte jetzt 3 gleiche Portionen unreifer Oliven, eine mit verd. Schwefels., die zweite mit verd. Salzs., die dritte mit Alkohol von 0,84, presste nach einigen Tagen aus und filtrirte. Die sauren Auszüge waren sehr bitter und wurden — besonders der schwefelsaure — durch Ammoniak reichlich gefällt. Die Niederschläge wurden in heissem Weingeist gelöst, doch gab die Lösung erst nach möglichster Concentration beim Erkalten farrenkrautähnliche, mit einzelnen deutlichen Kryställchen vermengte Anschüsse. — Der alkoholische Auszug war sehr bitter, neutral, gab keine Krystalle. — Der Versuch, aus dem krystallin. Stoff schwefels. und salzs. Salze darzustellen, misslang. Salpeters. löst den Stoff erst ruhig auf, färbt sich aber bald gelb. *(B. R. XXII. pag.* 348—350.)

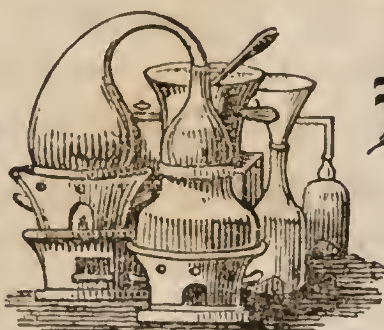
Extr. Martis pomatum. Mit wenig sauren Aepfeln ist die Bereitung dieses Präparats sehr langwierig. Landerer löste frisch gefälltes Eisenoxyd-Oxydul im Aepfelsafte auf und erhielt nach 5 Tagen in der Säure eine stark styptische Lösung und daraus ein gutes Extract. Eisenoxydhydrat löste sich kaum in Aepfelsaft auf. *(B R. XXII. p.* 317—318.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu beziehen.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



6. November 1841. № 49.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Bericht über die Marsh'sche Methode, den Arsenik nachzuweisen und ihre gerichtliche Anwendung, von Regnault.

Zu dem folgenden Berichte, welchen der Verf. im Namen einer aus Thénard, Dumas, Boussingault und ihm selbst zusammengesetzten Commission an die franz. Akademie erstattet hat, gab eine Reihe neuer franz. Verbesserungen der Marsh'schen Methode Veranlassung, die der Akademie vorgelegt worden waren. — Wir übergehen die historische Einleitung, da wir bisher alles auf diesen Gegenstand sich beziehende von Belang unseren Lesern bereits mitgetheilt haben, und wenden uns sogleich zu den einzelnen Arbeiten. Nur das sei erwähnt, dass nach sehr sorgfältigen Versuchen mit reinem Wasser an einem bekannten Arsenikgehalte die Marsh'sche Methode mit Bettimmtheit noch ein Milliontheil arseniger Säure nachweist. Die Concentration der Flüssigkeit ist stets von Vortheil und macht die Flecke intensiver, wenn auch die Menge der zu prüfenden Flüssigkeit dadurch verringert wird. — Es ist sehr nöthig, das Gas erst durch eine 3 Decim. lange mit Amianth gefüllte Röhre zu leiten, um mechanisch übergerissene Flüssigkeitstheile abzuhalten.

1.) Lassaigne hat (in einer auch im *J. de Pharmacie* erschienenen Abhandlung) vorgeschlagen, das Arsenikwasserstoffgas nicht zu verbrennen, sondern durch salpeters. Silberlösung zu leiten; es wird metall. Silber abgeschieden und das Arsen vollständig als arsenige Säure in der Flüssigkeit zurückgehalten. Zuletzt fällt man das unzersetzte Silbersalz durch Salzsäure

und weist nun die arsenige Säure in der Lösung mit Bequemlichkeit nach. — Die Commission bestätigt die Richtigkeit dieser Angabe; nur hüte man sich, nicht schon die blosse Trübung oder Fällung des Silbersalzes durch das Gas als hinreichenden Beweis für Arsen anzusehen. Eine solche wird z. B. im Sonnenlichte auch durch Kohlenwasserstoff, selbst reinen Wasserstoff, ferner jedenfalls durch Anwesenheit von etwas Schwefel u. s. w. erzeugt. Die Methode ist besonders gut, um bei verdünnter Flüssigkeit, die man nicht concentriren darf, alles Arsen in einer leicht nachweisbaren Form in einer geringen Menge von Flüssigkeit zu vereinigen. Statt des salpeters. Silbers kann man auch Chlorwasser oder die Lösung eines chlorigs. Alkali anwenden, welche ebenfalls alles Arsen als arsenige S. zurückhalten.

2) Signoret behauptet, dass man mit fast allem Zink und fast aller Schwefels. des Handels Arsenikflocken bei der Marsh'schen Methode erhalte. Allerdings ist es richtig, dass die Materialien oft unrein sind; sehr schwierig ist aber doch die Herbeischaffung arsenfreien Zinks nicht und Signoret scheint auch zuweilen durch übergerissene Tröpfchen der zinkhaltigen Flüssigkeit getäuscht worden zu sein. Das Mittel, dies zu vermeiden, ist oben angegeben.

3) Coulier hält Täuschungen durch den Umstand für möglich, dass sich bleihaltige Gläser und Glasuren in der Reductionsflamme schwärzen. Allerdings soll man solche Gläser und Glasuren vermeiden, indessen sind diese Flecken schon durch eine sehr oberflächliche Untersuchung von den arsenikalischen zu unterscheiden.

4) Koeppelin und Kampmann haben einen Apparat vorgeschlagen, der mit dem von Berzelius und Liebig empfohlenen im Wesentlichen übereinkommt; derselbe ist, mit Ausnahme der Kugel *c*, ganz dem in Fig. 13 abgebildeten gleich. Die doppelttubulirte Flasche *a* nimmt die zu prüfende Flüssigkeit u. s. w. auf. Die wenigstens 1 Centim. weite Röhre *b* reicht durch die eine Tubulatur bis fast auf den Boden, die andere Tubulatur nimmt eine eng gebogene Röhre auf, welche sich in eine weitere, mit Chlorcalciumstäbchen erfüllte, Röhre *D* einfügt; aus dieser geht dann wieder eine höchstens 6 Millim. weite, am Ende in eine Spitze *f* ausgezogene, 2 Decim. lange Röhre von schwerschmelzbarem Glase hervor. Etwa in der Mitte dieser Röhre ist auf die in der Figur ersichtliche Weise ein gebognes Kupferblech *e*, dessen Schenkel etwa 5 Centim. von einander entfernt sind, angebracht. Dieses dient theils der Röhre als Halter, theils aber auch, um die Hitze einer darunter und zwischen die Schenkel gestellten Spirituslampe zu zu concentriren und zugleich die Erhitzung der übrigen Theile der Röhre als Schirm zu verhüten. — Man bringt nun in die Flasche *a* etwas Zink und so viel reines Wasser, als nöthig ist, die Röhre *b* unten zu schliessen. Dann lässt man durch *b* etwas Schwefels. zu, und wenn das entwickelte Gas alle

Luft aus dem Apparate verdrängt hat, zündet man die Lampe unter *c* und das Gas an der Spitze *f* an. Wenn weder in der Röhre, noch an der vor die Flamme gehaltenen Schale Flecke entstehen, giesst man nun durch *b* mehr Säure und die zu prüfende Flüssigkeit, beide in solchen Quantitäten, dass nicht viel Schaum entsteht und die Operation ruhig fortschreitet, in die Flasche. Ist Arsenik zugegen, so werden in der Röhre hinter dem Bleche ringförmige Arsenikflecke entstehen; doch wird nicht alles Arsen so abgesetzt, daher auch noch die Möglichkeit gegeben ist, das entweichende Gas anzuzünden. — Die Commission meint zunächst, dass das Trocknen des Gases unnöthig sei, und durch eine Gestaltung der Röhre *c* (mit einer Kugel und schräg abgeschnittenem Ende) fast alles Wasser aufgehalten und nach *a* zurückgeführt werden könne. Wäre übrigens ein Trocknen nützlich, so würde dies besser durch eine mit durch Schwefels. augefeuchtetem Glaspulver erfüllte Röhre geschehen, um nicht im Chlorcalcium ohne Noth noch ein Reagenz in die Methode einzuführen. — Die Röhre *d* ist daher nach R. blos mit trocknem Amianth zu füllen. Sonst bestätigt die Commission ganz die Vorzüglichkeit des Verfahrens. Mit dem ringförmigen Arsenikanfluge mache man folgende Versuche: man untersuche die Flüchtigkeit; man weise nach, dass er beim Erhitzen in der an beiden Enden offenen Röhre in ein weisses flüchtiges Pulver übergeht; man löse den Anflug in etwas Königswasser auf, verdampfe die Lösung in einem Porcellanschälchen zur Trockne, und setze einige Tropfen salpeters. Silberlösung zu; nach allen diesen Versuchen kann man nun in die Schale etwas schwarzen Fluss bringen, Alles zusammen eintrocknen, in die bei *b* in eine Spitze ausgezogene Röhre Fig. 15 durch das Ende *a* hineinbringen, dann *a* zuschmelzen und den weiten Röhrentheil zum Rothglühen erhitzen. Man erhält so das Arsen metallisch im engen Theile der Röhre wieder. — Die Commission hält diese Abänderung des Marsh'schen Verfahrens für die empfehlenswertheste.

5) Danger und Flandin haben eine grössere Abhandlung eingesendet, deren Gegenstand zunächst die vorläufige Behandlung der zu prüfenden organischen Substanzen vor Anwendung des Marsh'schen Verfahrens ist. — Sie rieben gleiche Theile frisches Fleisch und Salpeter zusammen, fügten eben so viel Schwefels. zu, erhitzten in einer Retorte zum Rothglühen und sammelten das übergehende Sublimat. Dieses gab im Marsh'schen Apparate starke braune Flecken, welche aus schwefligs. und phosphorigs. Ammoniak mit ein wenig organischer Substanz bestanden. Ein Gemenge der genannten Salze, mit etwas Terpentinöl in den Apparat gebracht, gab ganz dieselben Flecken. Diese Flecken können leicht täuschen, da sie flüchtig, in Salpeters. löslich sind und ihre Lösung durch Schwefelwasserstoff gelb, durch salpeters. Silber ziegelroth gefärbt wird, ausserdem auch die Flamme dabei

nach Knoblauch riecht. Diese Flecken können indessen begreiflicherweise nur bei unvollständiger Verkohlung entstehen, da sonst an schweflige und phosphorige S. nicht zu denken ist. — Der Berichterstatter bemerkt hierzu, dass diese Flecken doch nicht so schwer zu erkennen seien; erstens lösen sie sich weit schwerer in Salpeters., als die arsenikalischen, stets mit Hinterlassung kohliger Theilchen, die nur in der Hitze verschwinden; zweitens giebt die zur Trockne verdampfte Lösung mit Silbersalz einen g e l b e n Niederschlag von phosphors. Silber. Nur dann also, wenn die Flecken Gemenge von falschen und ächten sind, kann die Frage etwas schwieriger werden. Die Nothwendigkeit einer möglichst vollständigen Verkohlung der organischen Substanz bleibt indessen unbestreitbar.

Durch Salpeters. lässt sich nach D. u. Fl. die vollständige Verkohlung nicht so leicht erreichen, als nach folgendem Verfahren; Man vermischt die organische Substanz in einem Porzellanschälchen mit $\frac{1}{6}$ ihres Gewichtes Schwefels. und erhitzt dann allmählig, bis schwefels. Dämpfe erscheinen; die Masse löst sich dann auf und verkohlt sich während der Abdampfung unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe, ohne alle Aufblähung. Man erhitzt, bis der Rückstand zerreiblich ist, lässt ihn in der Schaale erkalten und fügt mit einer Pipette etwas conc. Salpeters. oder Königswasser mit Salpetersäureüberschuss hinzu, verdampft abermals zur Trockne, behandelt dann den Rückstand mit kochendem Wasser und erhält so eine klare Flüssigkeit, in der alles Arsen als Arsensäure vorhanden ist, und die sich im Marsh'schen Apparate ohne alle Schaumbildung behandeln lässt. — Die Commission hat sich durch viele Versuche überzeugt, dass dieses Verfahren der Verkohlung durch Salpetersäure unbedingt vorzuziehen ist.

Da D. u. Fl. die unvollkommene Zerstörung der organischen Substanz so sehr fürchten, so haben sie auch noch durch Construction eines besondern, in Fig. 14 auf Taf. II dargestellten, Verbrennungsapparates vorzubeugen gesucht. — Die Haupttheile des Apparates, welcher auf einem Kasten *i k* steht, sind die Entwickelungsflasche *D* mit der Einfüllröhre *h* und dem Verbrennungsröhrchen *g*; das gekrümmte Rohr *C*, in welchem die Verbrennung vor sich geht, und welches mittels eines Korks in die seitliche Tubulatur des unten mit einer freien Oeffnung *e* versehenen Condensators *B* eingefügt ist. Dieser Condensator wird in dem Ringe *a*, der mittels der Hülse *b* und Schraube *c* am Stabe *d* verstellbar ist, festgehalten. In den Condensator wird der unten geschlossene, mit kaltem Wasser gefüllte, Refrigerator *A* auf die angegebene Art hineingestellt. Bei dem Versuche setzt sich bei Weitem der grösste Theil des Arsens als arsenige S. in *C* ab, ein kleiner Theil schlägt sich mit den Wasserdämpfen an der Wand von *A* nieder und tropft durch *e* in das untergestellte Schälchen *f*. Nach Beendigung des Versuchs

kocht man C mit einigen Tropfen Salpeters. aus, giesst die Lösung in *f*, verdunstet zur Trockne, mengt den Rückstand mit etwas schwarzem Fluss und reducirt in einer bereits oben, Fig. 15, beschriebenen kleinen Röhre das Arsen metallisch. Mit einem Theile der Lösung kann man andere Reactionsversuche machen.

Der Berichterstatter hält zwar die Anwendung des zuletzt beschriebenen Verbrennungsapparates nicht für wesentlich, wohl aber empfiehlt er nach wiederholten Versuchen die beschriebene Verkohlungsmethode als diejenige, welche unter allen die vollständigste Verkohlung bewirkt, d. h. gegen falsche Flecke (*taches crasses* von ORFILA) am sichersten stellt und zugleich den geringsten Verlust an Arsenik mit sich führt, besonders wenn man die Verkohlung der Sicherheit wegen in einer Retorte vornimmt.

Die durch Unreinheit der Reagentien dargebotenen Schwierigkeiten fand man, wie schon erwähnt, nicht so bedeutend, und die Herbeischaffung von arsenfreiem Zink und Schwefels. nicht unmöglich. Dennoch ist es bei jedem gerichtlichen Versuche nöthig, die angewendeten Reagentien, in derselben Menge, wie sie zum Versuche dienten, auch für sich einem vollständigen Gegenversuche zu unterwerfen.

Bei Gelegenheit dieser Versuche konnte man auch den sogenannten normalen Arsengehalt des menschlichen Körpers nicht vorübergehen lassen. DANGER & FLANDIN leugnen nach vielen Versuchen mit Fleisch und Knochen, (wobei man dieselben in verschlossenen Gefässen verkohlte und dann Gase, condens. Flüssigkeit und Retortenrückstand für sich untersuchte) einen normalen Arsengehalt des menschlichen Körpers gänzlich, und auch die Commission war nicht im Stande, trotz der minutiösesten Versuche in den Knochen, in der Bouillon und in Getreide (erbaut aus Samen, der in arseniger S. eingeweicht war) Arsen nachzuweisen. Merkwürdigerweise erhielt auch ORFILA selbst in den vor der Commission angestellten Versuchen keine arsenikalischen Flecke. Dagegen fand man die übrigen Angaben ORFILA's über die Absorption des Arsens und Antimons, das Vorkommen derselben nach Vergiftungen in den Organen, im Urin u. s. w. vollkommen bestätigt.

Ueber das Detail der einzelnen Versuche, dessen vollständige Reproduction hier unnöthig erscheint, verweisen wir auf das Original. (*Annal. de Chim. et de Phys. Trois Sér. II*., 1841 *Juin, p.* 159—204.)

Persische Geheimmittel, von LANDERER.

Die Basis der Wundermittel eines persischen Arztes bestand in einer Wurzel, welche in Persien *Tschen-sam*, in Arabien *Chenksem* heisst und

die der Verf. für *rad. Ginseng* hält. Ein Exemplar davon sah folgendermassen aus; An der Spitze zeigt sich ein rundlicher Knollen und unter ihm zwei Seitenwurzeln, welche an ihrem Ende in Zasern endigen, ähnlich Armen mit ihren Fingern. Das Ende der Wurzel war ebenfalls getheilt und lief in kleinen Würzelchen aus, ähnlich den Zehen. Vorzüglich im Kopfe der Wurzel, sagte der Wundermann, sei dasjenige enthalten, was nicht nur alle Krankheiten heile, sondern auch davor bewahre und nicht für Geld und Gut zu erkaufen sei. Die Farbe der Wurzel war braungelb, an einigen Stellen hellgelb, hie und da zusammengeschrumpft und gegliedert. Der Geruch derselben war in der That sehr gewürzhaft, der Geschmack derselben leicht bitter, später stark brennend; ein kleines Stück davon zeigte auf dem Bruche glänzende harzartige Punkte. — Die Wurzel wird theils geröstet und gemahlen und dem Kaffee oder *Serbet* (durch Gährung aus Weinbeeren und Datteln bereitetes Getränk) beigemischt, theils mit *Bezoar*, *Ambra* und *Alkermes* zu einer Panacee vereinigt.

Gegen Arsenik-, Sublimat- und Kupfervergiftungen bedient man sich einer frischen Wurzel von der Grösse einer Kinderfaust, die sich in 4 mit Würzelchen besetzte Theile spaltet. Die getrocknete Wurzel wird nur mit schmerzstillenden Kräutern zusammen als schmerzstillendes Cataplasma angewendet. Wahrscheinlich ist es *rad. Mandragorae.*

Endlich wird noch eine unter dem Namen *Kost-Kick* angeblich als grosse Seltenheit aus Mecca kommende Wurzel (von *Costus arabicus?)* als Wundermittel gerühmt. Sie hatte einen ausgezeichnet aromatischen Geruch und brennenden Geschmack. Sie war von der Dicke eines kleinen Fingers, von aussen grau, innen weiss und zeigte auf dem Bruche rothe durchscheinende Punkte, welche, wie sich durch Digestion mit Weingeist zeigte, von einer harzigen Substanz herrührten.

Um zu erfahren, woraus die so schön roth glänzenden Punkte derselben bestehen, digerirte man das Pulver davon theils mit Weingeist, theils mit Aether. In beiden Fällen erhielt man schön roth gefärbte Tincturen, die beim Vermischen mit Wasser einen auffallenden vanillenartigen Geruch entwickelten und rothe, harzige Flocken fallen liessen, die an den Wänden der Gefässe fest anklebten. Dieses gesammelte Harz schmeckte sehr brennend und reagirte in alkoholischer Auflösung säuerlich. Die weingeistige Flüssigkeit, aus welcher das Harz durch Wasser gefällt war, schien Zimmtsäure oder eine damit ähnliche Säure zu enthalten, weil sie ebenfalls noch sauer reagirte und nach dem Sättigen durch Kali mit Metallsalzen Niederschläge gab. Beim Sättigen entwickelte sich sonderbarerweise auch ein bedeutender Geruch nach bittern Mandeln. — Man gebraucht die Wurzel in Verbindung

mit Opium und Alkermes gegen Ruhr und als Präservativ gegen Pest und Cholera. *(B. R. XXII. p. 210—215.)*

Ueber Fünffach- und Siebenfach-Schwefelammonium, von J. Fritzsche.

Die zufällige Beobachtung der Bildung einer rothen krystallinischen Substanz an dem Glasstöpsel einer mit conc. Schwefelwasserstoffammoniak gefüllten Flasche war die Veranlassung zu Darstellung dieser interessanten Verbindungen.

Erste Verbindung: In ein mit gewöhnlicher Aetzammoniakflüssigkeit bereitetes Ammoniumsulfhydrat, trug der Verf. überschüssigen Schwefel ein, wobei eine nicht unbedeutende Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas statt fand, und leitete nun eine grosse Menge Ammoniakgas in dieselbe, während dafür Sorge getragen wurde, dass immer hinreichend Schwefel, der sich in grosser Menge auflöste, vorhanden war. Nachdem die Flüssigkeit viel freies Ammoniak enthielt, wurde in dieselbe so lange Schwefelwasserstoff geleitet, als noch etwas davon absorbirt wurde, und als sich aus der so erhaltenen Flüssigkeit beim Stehen noch nichts von der Verbindung abscheiden wollte, wurde dieselbe Procedur nochmals wiederholt, wobei abermals eine grosse Menge Schwefel sich auflöste. Bei der zweiten Absorption von Schwefelwasserstoff, welcher aus einem grossen Apparate in sehr raschem Strome entwickelt wurde, erstarrte endlich die kaltgehaltene Flüssigkeit grossentheils zu einem krystallinischen Magma; durch Erwärmen im Wasserbade bis zu 40 bis 50° löste sich dieses wieder zu einer klaren Flüssigkeit auf, und daraus schossen nun bei langsamem Erkalten in einer verschlossenen Flasche grosse Krystalle in Menge an.

Diese Krystalle waren Fünffach-Schwefelammonium. Sie bildeten orangenfarbene Säulen von einem halben Zoll Länge und ein bis zwei Linien Dicke, und ihre Krystallform war leicht als ein vierseitiges Prisma mit schiefer, auf die Seitenkante aufgesetzter, Endfläche zu erkennen, wozu sich noch mehrere secundäre Flächen gesellten. Sie besitzen folgende Eigenschaften. An der Luft überziehen sie sich sehr bald mit einer gelben Kruste von Schwefel und bei längerem Liegen an derselben werden sie vollständig zersetzt; es scheidet sich krystallinischer Schwefel ab, Ammoniak und Schwefelwasserstoff entweichen theilweise, ein Theil des Schwefelammonium aber oxydirt sich, und die entstehende schwefelgelbe Masse besteht aus einem Gemenge von Schwefel mit unterschweflichtsaurem Ammoniak, woraus letzteres durch Wasser ausgezogen werden kann. An dieser Zersetzung hat die Feuch-

tigkeit der atmosphärischen Luft keinen unbedeutenden Antheil, denn unter einer Glocke mit Schwefelsäure geht sie bei weitem nicht so schnell vor sich; es überzieht sich dann die Schwefelsäure mit einer gelben Schwefelhaut, entstanden durch gegenseitige Zersetzung des freiwerdenden Schwefelwasserstoffs und der Schwefelsäure, und die Krystalle ändern sich mit Beibehaltung ihrer Form und ihres Zusammenhanges in Aggregate kleiner Schwefelkrystalle um.

Auch in verschlossenen Gefässen haucht die Verbindung sehr bald Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus, und in Folge dieser Ausscheidung, welche in einer freiwilligen Zersetzung ihren Grund hat, und von der Verdampfung einer kleinen Menge mechanisch eingeschlossenen Wassers begleitet ist, beschlägt das Gefäss mit einer gelblichen Flüssigkeit. Es entsteht dabei aus der orangegelben Verbindung eine andere, ebenfalls krystallinische Verbindung, welche sich durch eine rubinrothe Farbe und eine andere Krystallform auf den ersten Anblick von jener unterscheidet.

In Wasser geworfen bildet das Fünffach-Schwefelammonium eine citronengelbe Auflösung einer niedrigen Schwefelungsstufe und es scheidet sich Schwefel aus, welcher sich anfangs in seinem zähen Zustande befindet, bald aber zu mikroskopischen Krystallen erstarrt. Alkohol bildet anfangs eine orangegelbe Auflösung, ohne dass sich Schwefel ausscheidet; dies findet jedoch nach einiger Zeit, selbst beim Ausschlusse der Luft, unter gewissen Bedingungen, ebenfalls statt, und zwar wie es scheint unmittelbar in Krystallen, welche um vieles grösser und deutlicher sind als die bei der Zersetzung durch Wasser entstehenden.

Bei der Analyse suchte man zuerst die Menge des als Schwefelwasserstoff in der Verbindung enthaltenen und als solcher mit dem Ammoniak das Einfach-Schwefelammonium bildenden Schwefels dadurch zu bestimmen, dass man eine gewogene Menge der Verbindung durch Wasser zersetzte, und nun mit essigsaurem Bleioxyde fällte. Nach hinreichender Digestion wurde etwas freie Säure zugesetzt, und der ausgewaschene Niederschlag noch feucht mit Kalilauge zur Auflösung des freien Schwefels gekocht.

Zur Bestimmung des Ammoniaks wurde die Verbindung durch Salzsäure zersetzt, und die Menge des erhaltenen Salmiak bestimmt.

Beim Erhitzen zur Bestimmung des zurückbleibenden Schwefels, wobei die Zersetzung unter den weiter unten zu beschreibenden Erscheinungen erfolgte, erhielt man in zwei Versuchen 65,82 p. c. und 64,58 p. c. freien, nicht an Wasserstoff gebundenen Schwefel.

$N_2 H_6$	17,45	16,79	1	17,40
$S H_2$	15,80	16,43	1	17,33
S	64,57	64,83	4	65,27
Verlust	2,18	1,95		— —
	100,00	100,00		100,00

Die Verbindung ist daher als wasserfreies Fünffach-Schwefelammonium zu betrachten, und besteht als solches aus 18,41 Ammonium und 81,59 Schwefel.

Die zweite Verbindung bildet sich durch freiwillige Zersetzung des Fünffach-Schwefelammonium. Zuerst erhielt man sie, als man eine Flasche, worin Fünffach-Schwefelammonium krystallisirt und nicht alle Mutterlauge davon abgegossen war, auf den Kork stellte, um bei Ausschluss der atmosphärischen Luft alle Flüssigkeit möglichst abfliessen zu lassen. Nach einigen Tagen hatten sich dann nicht nur die Spitzen vieler Krystalle mit rubinrothen, kleineren Krystallen besetzt, sondern es waren auch seitliche Höhlungen in ihnen entstanden, welche mit der neuen, nur lose mit dem Mutterkrystalle zusammenhängenden, Verbindung ausgefüllt waren. Bei längerem Stehen, namentlich in grösseren Gefässen mit trockener Luft, erfolgt die Zersetzung vollständig; die neue Verbindung bildet dann eine krystallinische Rinde von der ungefähren Form des früheren Krystalls, dessen Mitte jedoch nun ein hohler Raum einnimmt, während sein Umfang sich vergrössert hat.

Diese neue Verbindung ist Siebenfach-Schwefelammonium. Man kann sie auch direct aus Lösungen krystallisirt erhalten, und zwar erhielt ich sie, als ich Fünffach-Schwefelammonium wieder in seiner Mutterlauge aufgelöst hatte, und nun die warme Flüssigkeit in einer Schale unter einer grossen, auf eine Glasplatte aufgeschliffenen, Glocke erkalten liess. Es verflüchtigte sich dabei, während lange Zeit einzelne Blasen in der Flüssigkeit aufstiegen, eine nicht unbedeutende Menge Schwefelammonium, und setzte sich in wässriger Form an die Wände der Glocke an, in der Flüssigkeit aber waren endlich nur Krystalle entstanden, welche sich sowohl durch ihre rubinrothe Farbe als auch durch ihre Krystallform sogleich als eine von dem orangegelben Fünffach-Schwefelammonium verschiedene Verbindung zu erkennen gaben.

Bei weiterem Stehen der Flüssigkeit unter der Glocke schoss nun zuerst Fünffach-Schwefelammonium an, bald aber begann von Neuem Siebenfach-Schwefelammonium sich auszuscheiden, und man kann sich dasselbe gewiss leicht in noch grösserer Menge darstellen, wenn man in der Mutterlauge vom Fünffach-Schwefelammonium noch Schwefel durch Hülfe von Wärme auflöst.

Im Allgemeinen hat das Siebenfach-Schwefelammonium die Eigenschaf-

ten des Fünffach-Schwefelammonium, es hält sich aber etwas besser an der Luft als dieses, und lässt sich in ganz damit angefüllten Gefässen, namentlich wenn man es erst eine kürzere Zeit in einem etwas grösseren Gefässe liegen gelassen hat, ohne merkliche Zersetzung aufbewahren, wenn man es vor directem Sonnenlichte und Erwärmung schützt. In Wasser zersetzt es sich etwas schwieriger, weil sein Schwefelgehalt grösser ist, und auch durch Salzsäure geht die Zersetzung viel langsamer von statten; durch letztere bildet sich bald entweder um die einzelnen Krystalle eine Hülle von zusammengebackenem Schwefel, welche die rothe Farbe der unzersetzten Verbindung durchscheinen lässt, oder es backt die ganze Menge des Schwefels zu einem mit rothen Punkten durchsäeten Klumpen zusammen, in beiden Fällen aber bedarf es einer anhaltenden Digestion, um die Zersetzung zu vollenden.

Bei der Analyse bediente sich der Verf. eines mit Ammoniak versetzten Wassers zur Zersetzung, fällte dann die Flüssigkeit ebenfalls mit Bleizucker u. s. w.

N_2H_6	13,00	1	13,12
SH_2	12,92	1	13,06
S	75,09	6	73,82
	101,01		100,00

Die beiden neuen Verbindungen, welche also Fünffach- und Siebenfach-Schwefelammonium sind, und beliebig dargestellt werden können, je nachdem man entweder einen Ueberschuss an Schwefel oder an Einfach-Schwefelammonium anwendet, zeigen nun noch folgendes Verhalten beim Erhitzen.

Das Fünffach-Schwefelammonium geht schon bei gelinder Erwärmung in die höhere Schwefelungsstufe über, auch diese aber fängt beim Schmelzpunkte des Schwefels an sich zu zersetzen. Es entweicht in beiden Fällen eine niedrigere Schwefelungsstufe, welche sich in kleinen gelben Tropfen an die kalten Wände des Gefässes ansetzt, durch abermaliges Erhitzen aber unter Zurücklassung von Schwefel in weisse sehr flüchtige Krystalle (wasserfreies Ammoniumsulfhydrat?) verwandelt wird. Dabei bildet sich um die rothen Krystalle herum, während ihre Farbe noch intensiver roth wird, eine Schicht hellgelben geschmolzenen Schwefels, in welche sich unter starkem Kochen allmälig, aber langsam, die ganze Verbindung verwandelt. So lange noch die kleinste Menge der Verbindung unzersetzt ist, kann man sie an ihrer rothen Farbe deutlich erkennen, und dies beweist, dass sie weder schmelzbar noch in schmelzendem Schwefel auflöslich ist. Der Schwefel kann während der ganzen Zersetzung mit seiner gelben Farbe erhalten werden, die zur Zersetzung nöthige Temperatur überschreitet also seinen Schmelzpunkt nicht sehr bedeutend; lässt man ihn nach vollendeter Zersetzung in der Atmosphäre des gebildeten Schwefelammonium erkalten, so nimmt wenigstens

der in kleinen Tropfen an den Wänden des Gefässes ausgebreitete eine nicht unbedeutende Menge davon wieder auf, bekommt dadurch eine orangegelbe Farbe, bleibt noch bei der gewöhnlichen Temperatur eine Zeitlang flüssig, und zeigt beim Erhitzen wieder ein durch entweichendes Schwefelammonium verursachtes Kochen. Einmal hatten sich sogar in mehreren Tropfen hochrothe Stellen gebildet, und alles dies macht es wahrscheinlich, dass man auch auf trocknem Wege das Siebenfach-Schwefelammonium durch Zusammenbringen von Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas mit erwärmtem Schwefel darstellen könne. (*Bullet. scientif. de Petersb. IX. p.* 165—172.)

Einige Versuche über die Weingährung, von Saussure.

Durch Wiederholung der Versuche Gay-Lussac's über das Verhalten luftfreien Traubensaftes im luftleeren Raume überzeugte sich der Verf., dass ohne alle Anwesenheit von Sauerstoff der Traubensaft nicht gährt. Weitere Versuche dagegen zeigten, dass die geringe Menge Luft, welche der Saft beim Pressen aufnimmt, vollkommen hinreicht und dass im Gegentheile durch Anwesenheit grösserer Sauerstoffmengen die Erzeugung von Alkohol vermindert wird. — Luftfreier Most gährt auch in Kohlensäure nicht, lufthaltiger Most gährt in Kohlensäure aber etwas langsamer. — In praktischer Beziehung ist zuerst zu bemerken, dass der alkoholreichste Wein nicht immer der angenehmste und Bouquet nie ohne eine gewisse Menge freier Säure vorhanden ist. — Die Versuche des Verf. über den Einfluss des Sauerstoffs sind folgende:

Man brachte Most, welcher unmittelbar nach dem Keltern der den Tag vorher gelesenen Trauben aus der Kelter genommen worden war, unter einem Recipienten der Luftpumpe in den leeren Raum. Die Flüssigkeit, der die Luft entzogen war, wurde unter eine mit Quecksilber angefüllte Glocke, welche auf diesem Metalle stand, gebracht. Nach fünf Tagen hatte dieser Most sein zwölffaches Volumen Kohlensäure erzeugt. Er entwickelte im Ganzen sein 42faches Volumen bei 15° C. und 0,731 Mm. des Barometers. Man hatte zugleich unter einen mit Quecksilber angefüllten Recipienten dieselbe Menge Most mit der Hälfte seines Volumens Sauerstoffgas gebracht. Diese Flüssigkeit hatte beim Gähren nur ihr 40faches Volumen von Kohlensäure erzeugt. Die ersten Wirkungen von dem Zusetzen des Sauerstoffgases zum Moste sind die, dass er dunkler wird und einen reichlichern Absatz giebt. Dieser Zusatz von Sauerstoff beschleunigt gewöhnlich die Gährung.

Noch weitere Mengen von Sauerstoffgas waren zum Nachtheile der Erzeugung von Alkohol, die um so viel geringer wurde, als man das Sauer-

stoffgas in grösserer Menge zusetzte. Die Anwesenheit dieses letztern Gases kann in Bezug auf die Oberfläche und Dicke der Schicht des Mostes von der Art sein, dass die Weingährung des letztern nicht mehr eintreten kann. So konnten 2 Cb. C. Most, welche eine Schicht bildeten, die ungefähr 3 Mm. Dicke und 30 Mm. im Durchmesser hatte, mit 20 Cb. C. Sauerstoff nicht in Gährung gerathen, während eine ähnliche Schicht ohne Zusetzen von Sauerstoffgas eine bedeutende Entwickelung von Kohlensäure bewirkte.

Man brachte 375 Gr. Most, welche aus der Kelter genommen worden waren, in einer mit einem Hahne versehenen Flasche in den luftleeren Raum. Ein gläserner luftleerer Ballon (welcher 44 Liter fasste) wurde auf die vorige Flasche geschraubt. Die Gährung stellte sich so im luftleeren Raume ein. Dieselbe Menge Most wurde in einen mit Luft angefüllten Ballon (von 44 Litern) gebracht, der durch einen Hahn verschlossen war. Während des Verlaufes der Gährung wurde sechsmal vermittelst eines andern luftleeren Ballons ein Theil der verdorbenen Luft entzogen und durch atmosphärische Luft ersetzt. Diese Entziehungen und dieses Ersetzen dauerten nur einige Augenblicke. Die Gährung erfolgte übrigens im verschlossenen Gefässe bei einer Temperatur von 16° C. Nach Verlauf von 4 Wochen wurden die Flüssigkeiten der Destillation unterworfen. Die Menge von Alkohol, die sie gaben, wurde durch das Aräometer von Gay-Lussac bestimmt und betrug bei der im luftleeren Raume vorgenommenen Operation fast viermal so viel als bei der an der Luft angestellten. Diese Mengen verhielten sich zu einander wie 3,8 zu 1. Der zu diesen Versuchen angewandte Most verhielt sich vor der Gährung gegen Reagentien etwas sauer, und diese Säure war durch 0,81 Gr. Ammoniak neutralisirt worden. Diese saure Beschaffenheit wurde durch die Gährung im luftleeren Raume nicht vermehrt, denn die Menge des zum Sättigen der in dem luftleeren Raume gegohrenen Flüssigkeit angewandten Alkali's betrug nur 0,76 Gr. Dieser Unterschied in der sauren Beschaffenheit ist ohne Zweifel zu gering, als dass man ihn nicht einem Beobachtungsfehler beimessen könnte; er ist aber nicht unmöglich, wenn man mit Döbereiner annimmt, dass der Stickstoff des Ferments unter Erzeugung von Ammoniak verschwindet.

Die Säure der in dem Ballon bei Luftzutritt gegohrenen Flüssigkeit wurde durch 4½ Gr. Ammoniak neutralisirt. Diese Resultate zeigen die Wichtigkeit der Luftausschliessung bei der geistigen Gährung, obwohl der Most wegen seiner grossen Oberfläche in diesem Ballon ohne Zweifel mehr saure Beschaffenheit angenommen hatte, als es bei den gewöhnlichen Verfahrungsarten in den Bottigen der Fall gewesen sein würde.

Die unter den Recipienten über Quecksilber erfolgten Gährungen haben

gezeigt, dass, wenn die Entwickelung von Kohlensäure bereits begonnen hat, sie sehr langsam fortgeht, wenn der Most nur eine Temperatur von 0° hat. CHAPTAL fand, dass bei den gewöhnlichen Verfahrungsarten in dem Bottige die Temperatur von 15° C. zur Gährung am angemessensten ist und dass die Operation über dieser Temperatur mit grösserer Heftigkeit erfolgt, wobei viel Alkohol verloren geht. Man brachte in zwei mit Quecksilber angefüllte Recipienten dieselben Mengen von Most, welche aus der Kelter genommen worden waren. Der eine wurde an einen Ort gesetzt, wo die Temperatur 15° C. betrug, der andere wurde in einen beständig bis zur Temperatur von 30° C. erwärmten Trockenofen gebracht. Die bei dem letztern eingetretene Gährung erforderte, ehe sie völlig aufhörte, fast dreimal weniger Zeit als die, welche bei 15° erfolgte. Die bei diesen beiden Operationen entwickelten Mengen von Kohlensäure waren nicht merklich verschieden, sie differirten höchstens nur um $\frac{1}{200}$. *(J. f. Ch. XXIV. p. 47—51.)*

Ueber die angebliche Verwandlung von Kohlenstoff in Kiesel und von Eisen in Rhodium, von T. G. TILLEY.

Nach einer Abhandlung in den *Transact. of the roy. Soc. of Edinb.* 1840—41 hat Herr Dr. S. BROWN zu beweisen gesucht, dass sich Kohlenstoff und Kiesel in einander verwandeln lassen und nur isomerische Modificationen desselben Körpers sind. Zugleich giebt er an, dass er Eisen in Rhodium verwandelt habe. — Der Verf. hat BROWN's Versuche wiederholt und es scheint allerdings, dass BROWN statt Silicium ein Gemenge von Glas und Kohle, statt Kieselsäure Mellonwasserstoffsäure, statt Rhodium Kohleneisen gehabt habe.

Für die Verwandlung von C in S bedient sich BR. des durch Cyanquecksilber in der Hitze unter hohem Druck dargestellten Paracyans. Dieses enthält immer ein kieselsaures Salz beigemischt, denn wenn es an der Luft verbrannt wird, so bleibt eine geringe Quantität einer schwarzen Substanz zurück. Diese Substanz schmilzt schwer vor dem Löthrohr, wenn sie aber in einem Strom Sauerstoffgas erhitzt wird, so schmilzt sie vollkommen und hinterlässt am Ende ein farbloses, durchsichtiges Glas. Diese schwarze Substanz ist weder Kiesel noch Kieselsäure; sie besteht aus kieselsaurem Kali oder Natron, vermischt mit kleinen Antheilen Kohle, die derselben die schwarze Farbe ertheilen und die durch Erhitzen in Sauerstoffgas verbrannt werden. Das gereinigte Paracyan, welches an der Luft ohne Rückstand verbrennt, hat BROWN nicht angewandt, weil es zu dicht und folglich zu seinen Zwecken nicht tauglich war.

Folgende Versuche von Brown wurden wiederholt.

1) „„Es wurde eine Portion Paracyan in eine an einem Ende verschlos-„„sene Röhre von gewöhnlichem Glas gebracht, deren anderes Ende in eine „„Spitze ausgezogen wurde. Beim Erhitzen der Röhre in einer Löthrohrflamme, wo-„„bei man aber das Glas nicht zum Schmelzen bringen darf, wurde, wie „„Brown angiebt, das Paracyan mit einiger Schwierigkeit zu einem dicken „„Brei geschmolzen. Nach längerem Erhitzen verschwand das Paracyan und „„es blieb nur eine grünlich-weisse Kruste in der Röhre zurück.""

Bei der Wiederholung dieses Versuchs, bei welchem man böhmisches, statt gewöhnlichen Glases nahm, gelang es nicht, das Paracyan zu schmelzen. Es entwickelten sich grosse Mengen Cyangas nebst Stickgas. Bei stärkerem Erhitzen schmolz das Glas theilweise; Theile von der Substanz wurden dabei vom schmelzenden Glas eingeschlossen und bildeten so eine schwarze Masse, die aber vor dem Löthrohre sich weiss brennen liess, indem das Glas zurückblieb.

2) „„Es wurde eine Quantität Paracyan in einem Porzellantiegel wäh-„„rend anderthalb Stunden bei der Weissglühhitze erhalten. Es hatte sich „„nach Verlauf dieser Zeit eine braune unschmelzbare Masse im Tiegel ge-„„bildet. Diese löste sich in kohlensaurem Kali mit Aufbrausen auf, und „„im kohlensauren Kali war nun Kieselsäure aufgelöst.""

Bei der Wiederholung dieses Versuchs mit reinem Paracyan erhielt man als Rückstand im Tiegel statt einer braunen Masse eine fein zertheilte Kohle, die ohne den geringsten Rückstand verbrannte. Diese Kohle enthielt nur eine Spur Stickstoff.

3) „„Eine Portion Paracyan wurde in einem Porzellantiegel zwanzig „„Tage lang einer Temperatur von ohngefähr 400° ausgesetzt, wo es, wie „„Brown angiebt, vollkommen in Kiesel umgewandelt war."" — Dieser Versuch wurde ebenfalls gemacht, doch ohne dasselbe Resultat zu erhalten.

Da man vermuthete, dass in einigen Versuchen Brown's etwas Kieselsäure sich hätte reduciren können, so vermischte man etwas Paracyan mit leicht schmelzbarem Glase und erhitzte die Mischung, es bildete sich aber kein Kiesel.

4) „„Es wurde eine Portion von rohem Paracyan mit einem Ueberschuss „„von kohlensaurem Kali vermischt, und die Mischung in einem Platintiegel „„während zwei Stunden der Weissglühhitze ausgesetzt. Es blieb dabei eine „„weisse Salzmasse zurück, die nach Behandlung mit Säure eine grosse Menge „„Kieselsäure zurückliess.""

Bei der Wiederholung dieses Versuchs erhielt man eine bedeutende Menge Cyankalium. Bei der Behandlung mit Säuren blieb eine geringe Menge eines gallertartigen Körpers zurück, den der Verf. für Mellonwasserstoffsäure

hält, die, wie bekannt, dasselbe gallertartige Ansehen wie frisch gefällte Kieselsäure hat.

Durch Erhitzen von Paracyan mit verschiedenen Metallen erhielt Brown Kieselmetalle; der Verf. konnte nur Kohlenmetalle bekommen.

5) Brown bereitet auf folgende Weise eine Verbindung, die er Paracyaneisen nennt. Es werden vier Theile trockenes Ferrocyankalium sorgfältig vermischt mit sechs Theilen Schwefel. Die Mischung wird während 6 Stunden einer dunklen Rothglühhitze ausgesetzt. Die geglühte Masse wird, während sie noch heiss ist, aus dem Tiegel herausgenommen, gepulvert und bei möglichstem Abschluss der Luft mit Alkohol und Wasser ausgewaschen. Es bleibt ein graues Pulver zurück, wolches an der Luft oder durch Einwirkung von Säuren blau wird. Es ist in der That nichts anderes als Eisencyanür. Das auf diese Weise erhaltene Eisencyanür wendet Brown an, um Rhodium darzustellen. Es wird ein Theil des sogenannten Paracyaneisens mit 4 Theilen kohlensaurem Kali vermischt, während vier Stunden der Glühhitze ausgesetzt. Nach Beendigung der Operation wird die Salzmasse ausgewaschen und es bleibt dann ein Rückstand, der dem Platinschwamm ähnlich ist, uud den Brown für Rhodiumoxyd hält. Der Verf. wiederholte diesen Versuch und erhielt in der That eine dem Platinschwamm entfernt ähnliche Masse, die sich aber unter Zurücklassung von etwas Kohle in starker Salpetersäure löste; die Lösung enthielt Eisenoxyd. *(Ann. der Ch. u. Pharm. XXXIX p.* 321—327.)

Ueber das flüchtige Oel, welches dem mittels Roheisen entwickelten Wasserstoffgase den Geruch ertheilt, von Schrötter.

Leitet man wohlgetrocknetes und von beigemengter Hydrothionsäure befreites Wasserstoffgas, welches mittelst Chlorwasserstoffsäure und Roheisen erzeugt wurde, durch einen Liebig'schen Absorptionsapparat, in welchem sich englische Schwefelsäure befindet, so geht dieses längere Zeit ganz geruchlos durch, während sich die Schwefelsäure anfangs gelb, dann immer dunkler färbt, bis sie endlich ganz dunkelroth und in grösseren Parthien undurchsichtig, wie Brom, erscheint. Ist dies der Fall, so ist das durchgehende Gas nicht mehr geruchlos, sondern es hat einen zwar schwachen, aber dennoch ganz bestimmten Geruch, der dem der Naphtha von Amiano ganz ähnlich ist. Wird diese Schwefelsäure bald nach erfolgter Absorption mit vielem Wasser verdünnt, so scheidet sich ein dunkelgrünes, ziemlich dickflüssiges Oel ab, welches der Verf. den bis jetzt damit angestellten Versuchen gemäss für eine wahre Naphtha (Petroleum) halte. Nach einer Elementar-

analyse desselben, welche indess kein entscheidendes Resultat geben konnte, da die Menge der verwendeten Substanz zu gering und daher auch nicht gehörig gereinigt war, entspricht die Zusammensetzung desselben der des ölbildenden Gases, also auch der der meisten Naphthen. Es absorbirt nach und nach viel Sauerstoff aus der Luft und wird dadurch dicker und undurchsichtiger.

Bleibt das Oel längere Zeit mit Schwefelsäure in Berührung, so beginnt eine gegenseitige Zerlegung, die mit Entwickelung von schwefliger Säure verbunden ist. Ein Theil des Oeles scheint dabei dieselbe Veränderung, wie durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft zu erleiden, während der andere mit der Schwefelsäure eine Verbindung eingeht.

Diese Beobachtung ist für die Genesis der natürlichen Naphthen nicht ohne Interesse. (*Ann. d. Ch. u. Pharm. XXXIX. p.* 302 — 304.)

Kleinere Mittheilungen.

Tinct. Opii calcuttensis nennt HEUSINGER ein durch TWINING in Calcutta bekannt gewordenes Präparat, welches man erhält, wenn man den Opiumrückstand von der *Tinct. Opii crocata* mit Weins. (1½ Dr. auf 24 Unzen) und ⅓ seines Gewichtes Wasser 14 Tage lang digerirt und dann filtrirt. Die Tinctur ist klar, braungelb, schmeckt und reagirt säuerlich, riecht stark nach Safran, schimmelt leicht, ohne dadurch an Wirksamkeit zu verlieren. Das Mittel soll überall zu Herabstimmung exaltirter Sensibilität sehr wirksam sein. Das Wirksame darin ist wahrscheinlich Narkotin. — Da das Mittel leicht in Aufnahme kommen könnte, so wird man wohl thun, die nur mit Wein oder Wasser bei gelinder Wärme ausgezogenen Opiumrückstände zu trocknen und aufzubewahren. (*B. R. XXII. p.* 222 — 226.)

Frostmittel. SCHLESIER macht eine, einem Schornsteinfeger zu Peitz angehörende, Methode zu Behandlung von Frostschäden bekannt, die er selbst als die zuverlässigste erkannt hat; so zwar, dass sie frische Schäden in 24 Stunden unbedingt heilt, bei alten wenigstens dem RUST'schen Mittel (gleiche Th. Salpeters. und Zimmtwasser) kräftig vorarbeitet. — Man lässt aus Schwarzbrod, Essig und 2 — 4 Th. gepulv. Alaun einen Breiumschlag kochen und denselben möglichst heiss (und natürlich gehörig gewechselt) 8 — 16 Stunden unausgesetzt überschlagen. Hinterdrein wird eine Zeit lang eine Mischung aus *Spir. Camph., tinct. croci, tinct. opii* und Salmiak, oder bei alten Schäden das RUST'sche Mittel eingerieben. (*Mediz. Zeitg.* 1841. *No.* 41.)

Senecio Jacobaea. Der ausgepresste Saft und das Extract dieser Pflanze werden von England aus als sehr wirksame Mittel gegen Gonorrhöe empfohlen. (*Lond. med. Gaz.* 1841. *p.* 768.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



13. Novbr. 1841. №. 50.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber die Zusammensetzung des Niederschlags, der durch Eiweiss in Quecksilberchlorid entsteht, von WITTSTEIN.

Durch folgende Versuche glaubt der Verf. die Ansicht von MULDER, F. ROSE, ELSNER und GEOGHEGAN, nach welchen dieser Niederschlag Quecksilberoxyd enthält, widerlegt und die Annahme von LASSAIGNE, dass er aus Quecksilberchlorid und Eiweiss besteht, bewiesen zu haben.

1) Frisches Hühner-Eiweiss wurde mit der dreifachen Menge Wasser vermischt, von den Flocken abkolirt und mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Die von dem Präcipitate getrennte Flüssigkeit reagirte jetzt noch schwach alkalisch. Mit Schwefelammonium gab sie sogleich eine schwarze Fällung. — Beim Abdampfen jenes alkalischen Filtrats schieden sich sogleich braune Flocken ab. Nachdem es zur Trockne gebracht war, setzte man etwas Soda hinzu und erhitzte das Gemenge in einer engen unten geschlossenen Glasröhre, wobei sich neben dicken weissen, einen starken Horngeruch verbreitenden, Dämpfen auch deutliche Spuren von metallischem Quecksilber zeigten. — Ein anderer Theil des Filtrats wurde mit Salzsäure übersättigt, welche einen weissen Niederschlag erzeugte, von diesem getrennt und mit Schwefelwasserstoff versetzt. Anfangs entstand kaum eine Veränderung, nach und nach aber bekam die Flüssigkeit einen Stich ins Braune; nachdem sie mit Ammoniak gesättigt war, bewirkte Schwefelammon sogleich eine braune Färbung,

jedoch ohne Niederschlag, der sich auch in dem (verschlossenen) Glase selbst nach 24 Stunden nicht gebildet hatte.

Offenbar war hier das freie Natron das Menstruum, denn in freien Alkalien löst sich der Niederschlag mit der grössten Leichtigkeit auf. Zwar ist die reine Verbindung auch in reinem Wasser etwas löslich, jedoch in weit geringerem Grade, als bei Gegenwart von ein wenig Alkali.

2) Man setzte zu dem Weissen von 4 Hühnereiern (dessen Gewicht, beiläufig gesagt 24½ Drachmen betrug) etwa 1 Unze Kalilauge von 1,33 spec. Gew. Nach wenigen Augenblicken gestand das Gemisch zu einer klaren Gallerte, welche sich, nach Hinzufügung mehrerer Unzen Wasser, bis auf sehr wenige Flocken vollkommen auflöste. Die filtrirte Auflösung wurde mit reiner Essigsäure gefällt. Von dem weissen ausgewaschenen noch feuchten Niederschlage wurde ein gewogener Theil auf einer Glasplatte an der Luft eingetrocknet. 8 Drachmen Niederschlag hinterliessen 77 Gran trocknes Eiweiss.

Der Rest des niedergeschlagenen noch feuchten Eiweisses — 5 Drachmen oder, trocken gedacht, 48 Gran — wurde mit 2 Unzen Wasser angerührt, und hierzu eine Auflösung von Quecksilberchlorid in 20 Theilen Wasser nach und nach, anfangs jedes Mal zu 20, dann zu 10 Tropfen, in Zeiträumen von 3 Tagen gesetzt. Die gegenseitige Einwirkung beförderte man durch Umrühren mit einem Glasstabe. Das Gemisch war beständig der gewöhnlichen Zimmertemperatur ausgesetzt. Nach Verlauf eines jeden solchen Zeitraums filtrirte man eine Probe ab, und untersuchte dieselbe mit Lakmuspapier auf freie Säure, mit Schwefelammon auf Quecksilber, und mit salpetersaurem Silber auf Chlor.

Nro.	Lakmuspapier	Schwefelammon	Salpetersaures Silber	Bemerkungen.
1	keine Veränderung	keine Veränderung	keine Veränderung	2 Unzen Wasser, welche mit 60 Tropfen derselben Sublimatlösung versetzt waren, reagirten nicht deutlich sauer, gaben aber mit Schwefelammon sogleich einen schwarzen und mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag.
2	desgl.	desgl.	desgl.	
3	desgl.	äusserst schwache Färb. (ohne Niederschlag)	äusserst schwache Opalisirung	
4	desgl.	bräunl. Färbung	desgl.	
5	desgl.	desgl.	desgl.	
6	Spuren saurer Reaction	desgl.	desgl.	
7	sehr schwache Röthung	dunklere Färbung	äusserst schwache Trübung	2 Unzen Wasser, mit 80 Tropfen versetzt, zeigten deutliche Spuren saurer Reaction.
8	desgl.	desgl.	desgl.	
9	schwache Röthung	schwarzbraune Färbung	etwas deutlicher	
10	desgl.	desgl.	desgl.	

Nachdem man sich nunmehr von der Anwesenheit des Quecksilbers und des Chlors — wenn auch nur in äusserst geringer Menge — überzeugt hatte, mithin wohl annehmen konnte, dass eine hinreichende Quantität Quecksilberchlorid und kein freies Eiweiss mehr vorhanden war, sammelte man den Niederschlag auf einem Filter. Die ablaufende Flüssigkeit musste, bis sie klar ward, mehrere Male zurückgegossen werden. Als alle Flüssigkeit geschieden war, fing man an den Niederschlag auszuwaschen und die Waschwässer zu untersuchen, indem man den Trichter, in welchem das den Niederschlag enthaltende Filter lag, je dreimal ganz mit Wasser anfüllte (wozu es jedes Mal etwa 1 Unze Wassers bedurfte) und nach jedesmaligem vollständigen Ablaufen der 3 Unzen Wasser auf ein neues Glas setzte. Man erhielt auf diese Weise in 14 Tagen 8 Waschwässer, welche sich bei der Prüfung folgendermassen verhielten:

Nro.	Schwefelammon	Salpetersaures Silber
1	schwarzbraune Färbung	deutliche Trübung, jedoch ohne alle Flocken.
2	bräunliche Färbung	keine deutliche Reaction, an der Sonne röthliche Färbung.
3	wie Nro. 1	wie Nro. 1.
4	wie Nro. 2	keine Reaction.
5	wie Nro. 2	Opalisirung.
6	wie Nro. 2	desgl.
7	wie Nro. 2	desgl.
8	keine deutliche Reaction.	wie Nro. 2.

Das letzte Waschwasser hinterliess, auf einem Uhrglase verdampft, einen gelblichen glänzenden Ueberzug, welcher mit Schwefelammonium befeuchtet sogleich schwarz wurde. Ein anderer Theil mit Soda gemengt und in einer Glasröhre erhitzt, entwickelte einen Geruch nach brennendem Horn; wegen der in der Röhre sich ansetzenden Verbrennungsprodukte konnte zwar ein Anflug von Quecksilber dieses Mal nicht bemerkt werden, dasselbe setzte sich aber als ein graues Pulver ab, als die Röhre mit Wasser gefüllt und erwärmt wurde.

Aus dem Angeführten ergiebt sich, dass die Reactionen auf Quecksilber und Chlor ziemlich gleichen Schritt hielten und das Chlor nie die Oberhand bekam. Durch das blosse Auswaschen mit Wasser scheint daher die Verbindung des Eiweisses mit dem Quecksilberchlorid keine Zersetzung zu erleiden, sondern sie löst sich nur in äusserst geringer Menge, denn die Waschwässer enthielten nicht blos Quecksilber und Chlor, sondern auch Eiweiss; auch wurden sie alle durch Salpetersäure deutlich getrübt.

Der ausgewaschene Niederschlag — die Verbindung des Eiweisses mit dem Quecksilberchlorid — wurde getrocknet, und, um auf directem Wege

seinen Chlorgehalt darzuthun, mengte man 20 Gran genau mit eben soviel reiner Soda, glühete das Gemenge im Platintiegel, übersättigte die graue Masse mit reiner Salpetersäure, filtrirte und fügte der klaren Flüssigkeit eine Auflösung von salpetersaurem Silber hinzu, wodurch sogleich ein bedeutender Niederschlag in käsigen Flocken entstand. Derselbe wog nach dem Auswaschen und Trocknen 2,340 Gran; er enthält 0,577 Chlor. Dies letztere Gewicht entspricht aber 2,886 Chlor und 11,171 Quecksilberchlorid in 100 Theilen der Verbindung. — Zur directen Bestimmung des Quecksilbers wandte man noch 10 Gran der Verbindung an. Man kochte diese anhaltend mit Königswasser, verdünnte mit Wasser, filtrirte die trübe Flüssigkeit, und zersetzte das klare Filtrat mit Zinnchlorür. Das hiedurch erhaltene metallische Quecksilber betrug aber nicht soviel, als das Gewicht des gefundenen Chlors voraussetzen liess, nämlich, statt 0,821, nur 0,675 in 10 Theilen oder 6,75 in 100 Theilen der Verbindung.

Es kann sonach angenommen werden, dass die Verbindung in 10 Theilen 9 Theile Eiweiss und 1 Theil Quecksilberchlorid enthält °. (*B. R. XXII. p.* 162—174.)

Untersuchungen über das deutsche Kümmelöl (*ol. cari carvi*), von R. E. Schwbizer.

Das Kümmelöl von *Carum Carvi* ist, frisch bereitet, vollkommen farblos. In dunkel gefärbten Gläsern aufbewahrt, bleibt es selbst nach langer Zeit unverändert; dem farblosen Lichte ausgesetzt, nimmt es hingegen sehr bald eine gelbliche Farbe an, welche nach und nach immer intensiver wird. Es hat ganz den Geruch des Kümmels und einen brennenden Geschmack. Es brennt mit stark russender Flamme. In Wasser ist es etwas löslich und ertheilt demselben den Kümmelgeschmack. Leicht löslich ist es in Weingeist und Aether. Chlorcalcium wird davon nicht aufgelöst. Schwefel löst sich in der Wärme in dem Kümmelöl in bedeutender Menge auf, beim Erkalten scheidet sich aber der grösste Theil wieder aus; dabei wird das Oel nicht verändert. Eben so verhält sich der Phosphor. Löst man aber Schwefel und Phosphor zugleich in Kümmelöl auf und wendet dabei mässige Er-

---

° Wenden wir diese Zusammensetzung auf die Anwendung des Eiweisses als Antidot des Sublimats an, so ergibt sich, dass, wenn eine Vergiftung mit Sublimat vorgefallen ist, und man wüsste z. B., dass 20 Gran verschluckt wären, so bedürfte man mindestens $20+9=180\times12=2160$ Gran flüssiges Eiweiss oder $(360:2160=6)$ das Weisse von 6 Hühnereiern, um das Gift unschädlich zu machen. Dass man aber weit mehr, das Doppelte und darüber nehmen lassen muss, um des Erfolgs sicher zu sein, versteht sich von selbst.

wärmung an, so tritt eine ziemlich heftige Zersetzung ein, wobei sich, wie es scheint, selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt und ein höchst unangenehm riechendes Oel gebildet wird, das, mit Kali gekocht, die Natur eines flüchtigen Oeles wieder annimmt. Schwefelsäure zerlegt das Kümmelöl unter bedeutender Wärmeentwickelung und verwandelt es in eine schwarze schmierige Masse; es entwickelt sich dabei viel schweflige Säure. Die Analyse des unveränderten Oeles ergab das unten *sub* 1 angeführte Resultat. Die Beobachtung VÖLKELS über das Zerfallen des Kümmelöls bei der Destill. in mehrere Oele, deren Sauerstoffgehalt im umgekehrten Verhältnisse der Flüchtigkeit steht, fand S. bestätigt, zugleich aber auch, dass sich das Oel bei gewisser Temp. theilweise zersetzt. — Bei vorsichtiger Erhitzung gerieth das Oel erst bei 193° ins Kochen und der Siedepunkt stieg langsam bis 195°; dabei ging etwa $\frac{1}{3}$ über und das Destillat zeigte die Zusammensezzung *sub* 2. Nun stieg der Siedepunkt rascher und das Oel färbte sich gelb. Das bei 195—210° übergehende farblose Destill. zeigte die Zusammensetzung *sub* 3. Trotz der vorsichtigsten Erhitzung färbte sich das Oel nun immer dunkler und der Siedepunkt stieg immer schneller; die dritte Portion ging noch farblos bei 210—225° über, aber die vierte bei 235—245° (Analyse No. 4) und die fünfte bei 225 — 235° mit gelber Farbe. Alle Oele rochen und schmeckten nach dem rohen Oele, aber die erste schwächer, als die folgenden. In der Retorte blieb ein brauner harziger Rückstand. — Ein bei ganz langsamer Destillation bis 180° übergehendes Oel von schwachem Geruch und Geschmack, ohne Farbe, gab das Resultat No. 5, welches der Formel C_5 H_8 schon sehr nahe kommt. — Fractionirte Destillation mit Wasser gab ähnliche Resultate; unter No. 6 und 7 sind die Analysen der bei 170—180° übergehenden ersten und der bei 190—220° kochenden dritten Portion mitgetheilt.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	86,14	86,52	86,08	85,50	86,96	86,03	82,59
H	10,68	11,38	10,87	10,00	11,41	11,05	10,18
O	3,13	2,10	3,05	4,50	1,63	2,92	7,23
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Das zurückgebliebene Harz wurde mit wässrigem Weingeist gewaschen, in welchem es nur schwer löslich war, um noch vorhandenes Oel zu entfernen, dann in Aether gelöst, die Lösung filtrirt und abgedampft und der Rückstand längere Zeit auf dem Wasserbade geschmolzen. Der so erhaltene harzartige Körper war rothgelb und ziemlich spröde. Sein Schmelzpunkt lag weit unter dem Siedepuncte des Wassers. In wässrigem Weingeist schwer löslich, leicht löslich hingegen in wasserfreiem und in Aether. Die alkoholi-

sche Lösung gab mit essigsaurem Bleioxyd und Ammoniak einen starken voluminösen Niederschlag. In Kali war das Harz unlöslich. Die Analyse desselben gab folgendes Resultat:

C	76,19
H	8,98
O	14,83
	100,00

Durch Destillation des Kümmelöles mit kaustischer Kalilauge lässt sich keine Trennung der verschiedenen Oele bewirken, wie dies auch schon Völkel bemerkte. Es wurde Kümmelöl mit einem Ueberschusse von höchst concentrirter Kalilauge der Destillation unterworfen, wobei man das Ganze beständig umschüttelte, weil sich das Kümmelöl in der Lauge nicht löst. Das Oel ging bis zu Ende der Destillation farblos über, ohne dass es wesentlich seine ursprünglichen Eigenschaften verändert hatte. Die Kalilauge färbte sich nach und nach etwas braun, jedoch unbedeutend. Nachdem beinahe alles Oel abdestillirt war, wurde der Rückstand mit Wasser vermischt und nun mit der Destillation noch so lange fortgefahren, bis alles Oel vollkommen entfernt war. An den Wänden des Destillationsgefässes hatte sich eine unbedeutende Quantität von Harz abgesetzt. In der von letzterem abfiltrirten alkalischen Flüssigkeit war kaum eine Spur von organischen Substanzen mehr vorhanden. Das Oel wurde in 2 Portionen aufgesammelt. Die Analyse der zweiten Portion gab folgendes Resultat:

C	84,06
H	10,17
O	5,77
	100,00

Kümmelöl wird beim Vermischen mit gepulvertem Kalihydrat augenblicklich stark braun gefärbt. Man unterwarf ein solches Gemenge einer ziemlich bedeutenden Menge von Kalihydrat mit Kümmelöl der Destillation. Es ging gleich im Anfange ein Oel über, das nur noch in geringem Grade die äusseren Eigenschaften des Kümmelöles hatte, welche nach mehrmaligem Zurückgiessen des Destillates völlig verschwunden waren. Das Destillat blieb von Anfang bis zu Ende der Destillation immer farblos. Hingegen verdickte sich die Masse in der Retorte, blähte sich auf und drohte überzusteigen. Als dieser Zeitpunkt eingetreten war, wurde die Destillation mit Wasser fortgesetzt, bis alles Oel abdestillirt war. Das in ziemlicher Quantität erhaltene Oel wurde so lange über Kalihydrat rectificirt, bis bei einer neuen Rectification keine Färbung des Kali's mehr stattfand. Bei der ganzen Operation konnte keine Gasentwickelung beobachtet werden. Das neue Oel zeigte einen constanten Siedepunkt von 173°. Es hatte einen

schwachen, aber angenehmen, an Anisöl erinnernden Geruch und Geschmack. Seine Analyse lieferte folgendes Resultat:

C	87,62	87,82	5 =	382,175	88,46
H	11,80	11,73	8 =	49,918	11,54
	99,42	99,55		432,093	100,00

der Verf. gab diesem Kohlenwasserstoff den Namen Carven.

Der braunschwarze Rückstand von der Destillation wurde mit Wasser vermischt und die braune Kalilösung von einer sehr bedeutenden Menge eines dunkelbraunen Harzes getrennt. Das letztere wurde längere Zeit mit Wasser ausgekocht und dann 2—3 Tage auf dem Wasserbade geschmolzen, um kleine Mengen von Oel zu entfernen. Hierauf löste man es in Alkohol, filtrirte die Lösung und dunstete sie wieder ein. Das so erhaltene Harz hatte eine dunkelbraune Farbe, war spröde und schmolz ungefähr bei 90°. In Weingeist und Aether leicht löslich. Selbst in sehr concentrirter Kalilauge vollkommen unlöslich.

C	81,39
H	9,23
O	9,38
	100,00

Bei der Sättigung der braunen Kalilösung mit Schwefelsäure schied sich ein dunkelbraunes, sehr schwerflüssiges Oel aus. Dasselbe wurde von der Salzlösung getrennt und mit Wasser destillirt. Es ging in äusserst stechenden, starken Husten erregenden, Dämpfen ein schwerflüssiges Oel über, während ein dunkelbraunes Harz zurückblieb. Das sich durch seine scharfen Eigenschaften besonders auszeichnende Oel, welchem er deshalb den Namen Carvacrol gab, hatte einen constanten Siedepunkt bei 232° und folgende Zusammensetzung:

C	82,20	40 =	3057,4	82,49
H	9,61	56 =	349,426	9,42
O	8,19	3 =	300,000	8,09
	100,00		3706,826	100,00

Das zurückgebliebene Harz wurde ganz auf die Weise behandelt wie das so eben beschriebene, in Kali unlösliche. Es stellte eine schwarzbraune durchsichtige spröde Masse dar. Sein Schmelzpunct lag ungefähr bei 100°. In Kali sehr leicht löslich. Mit essigsaurem Bleioxyd gab die weingeistige Lösung ohne Zusatz von Ammoniak keinen Niederschlag.

C	78,96
H	8,56
O	12,48
	100,00

Von dem Carven bildet sich weit mehr als von dem Carvacrol. Noch bedeutender wiegt die Menge des in Kali unlöslichen Harzes über die des in Kali löslichen vor.

Das Kümmelöl scheint bei der Destillation mit einer Lösung von Phosphorsäure nicht wesentlich verändert zu werden. Das feste Phosphorsäurehydrat zersetzt es hingegen auf ähnliche Weise wie das Kalihydrat. Man unterwarf in einem Kolben Kümmelöl mit einer gewissen Menge von Phosphorsäure der Destillation. Sobald die Phosphorsäure geschmolzen war, begann die Zersetzung, denn das übergehende Oel zeigte schon nicht ganz mehr die Eigenschaften des Kümmelöles. Als beinahe nichts mehr überdestillirte, liess man den Apparat erkalten, wobei sich über der geschmolzenen Phosphorsäure ein Oel abschied, das in seinen Eigenschaften vollkommen mit dem Carvacrol übereinkam. Man goss das Destillat zurück, setzte noch etwas Phosphorsäure zu, destillirte von Neuem und wiederholte die Operation so lange, bis die Eigenschaften des übergegangenen Oeles keinen merklichen Gehalt an unzersetztem Kümmelöl mehr verriethen. Es wurde bei der ganzen Destillation kein Gas entwickelt. Das Destillat hatte die Eigenschaften des Carvens. Man destillirte es nun für sich, wobei man die letzten Antheile auf die Seite that, um kleine Quantitäten von noch vorhandenem Kümmelöl oder Carvacrol zu entfernen. Nachdem es hierauf durch Chlorcalcium entwässert worden war, zeigte es die Zusammensetzung des Carvens (88,25 C 11,74 H).

Das Carvacrol, welches mit der Phosphorsäure zurückblieb, war etwas gelb. Es wurde abgegossen und für sich in einer Retorte destillirt, wobei es ganz rein und farblos erhalten werden konnte. Die Analyse lieferte 81.84 C, 9,66 H, 8,50 O.

Die Phosphorsäure wurde in Wasser gelöst, wobei sich eine geringe Menge eines schwarzen flockigen Körpers ausschied, der sich in allen seinen Eigenschaften wie Kohle verhielt. In der Lösung der Phosphorsäure waren keine organischen Substanzen mehr enthalten.

Kümmelöl löst unter Wärmeentwickelung eine bedeutende Menge von Jod auf. Eine solche Lösung wurde längere Zeit destillirt, wobei das Uebergegangene immer wieder zurückgegossen wurde. Im Anfange war die Lösung dunkelbraun, beim Erhitzen färbte sie sich jedoch unter Jodwasserstoffsäureentwickelung gelb, beim Erkalten nahm sie die rothe Farbe wieder an. Die Cohobation wurde so lange fortgesetzt, bis sich keine Jodwasserstoffsäure mehr entwickelte. Die durchsichtige rothe Flüssigkeit wurde alsdann mit verdünnter Kalilauge gewaschen, welche den ganzen Jodgehalt in sich aufnahm. Das von der alkalischen Flüssigkeit getrennte Oel hatte nur noch eine gelbliche Farbe. Es wurde für sich im Kolben destillirt, wobei

Carvacrol in ziemlich bedeutender Menge zurückblieb. Das übergegangene Oel wurde abermals destillirt und hierbei die letzten Theile auf die Seite gethan. Das Destillat hatte nun vollkommen die äusseren Eigenschaften des Carvens und verhielt sich auch gegen Kalium ganz wie ein Kohlenwasserstoff.

Kalium wirkt in der Kälte nur langsam auf Kümmelöl ein. Beim Erwärmen hingegen entsteht eine ziemlich lebhafte Reaction, wobei Wasserstoffgas entwickelt wird. Am Ende erhält man eine schwarzbraune Masse, aus der sich beim Vermischen mit Wasser ein Oel ausscheidet, das seinen Eigenschaften nach Carven zu sein scheint.

Carven. Das Carven präexistirt sehr wahrscheinlich im Kümmelöl, in welchem es mit sauerstoffhaltigen Oelen gemengt ist, von denen es sich durch Destillation nicht trennen lässt, weil die Siedepunkte sehr nahe stehen. Setzt man aber das Kümmelöl der Einwirkung solcher Körper aus, welche das sauerstoffhaltige Oel verändern und aus demselben eine Substanz bilden, die einen weit höhern Siedepunkt wie das Carven besitzt, so lässt sich eine Abscheidung des letztern sehr leicht bewerkstelligen.

Am leichtesten und in grösster Menge erhält man nach den vorhandenen Erfahrungen das Carven, wenn man Kümmelöl über Phosphorsäurehydrat in einem Kolben so lange destillirt, bis das Destillat den Kümmelgeruch verloren hat. Das hierbei sich bildende schwerflüchtige Carvacrol fliesst immer wieder auf die Phosphorsäure zurück. Um jedoch jede Spur von unzersetztem Kümmelöl und Carvacrol aus dem erhaltenen Carven zu entfernen, wird dasselbe so lange über Kalihydrat destillirt, bis letzteres bei einer neuen Destillation ungefärbt bleibt. Man kann auf diese Weise von dem Carven über $\frac{1}{3}$ der angewandten Menge von Kümmelöl erhalten. Das Carven hat in seinem reinen Zustande einen angenehmen Geruch und Geschmack. Es ist farblos, leichtflüssig, leichter als Wasser. In letzterem ist es nur sehr schwierig löslich, hingegen löst es sich leicht in Aether und Weingeist. Chlorcalcium wird von ihm nicht aufgelöst. Sein Siedepunkt wurde constant zu 173° gefunden. In kleinen Quantitäten mit der Luft in Berührung gebracht, verharzt es sich nach einiger Zeit. Es brennt mit hellleuchtender russender Flamme.

Von Schwefelsäure wird das Carven unter Erhitzung und Entwickelung von schwefliger Säure sogleich verharzt. Salpetersäure wirkt sehr heftig auf Carven und verwandelt dasselbe unter Entwickelung von salpetriger Säure in einen rothgelben harzartigen, leicht schmelzbaren Körper, der in heissem Wasser etwas löslich ist und demselben eine gelbe Farbe und einen bittern Geschmack ertheilt. In kaltem Weingeist ist er unlöslich, löslich ist er hinge-

gen in heissem Weingeist, in Aether, in Kali und in Säuren. Er zeigt jedoch weder bestimmte saure noch basische Eigenschaften.

Die Analysen des Carvens sind bereits oben aufgeführt worden. Nach denselben ist es ein Kohlenwasserstoff von der Reihe C_5 H_8.

Eine Bestimmung des spec. Gewichtes des Dampfes ergab 5,175. Es ist aber 10 V. C. (=8,428) + 16 V. H. (=1,101) = 9,529 = 2. 4,7645.

Mit der Salzsäure verbindet sich das Carven zu einer dem künstlichen Campher entsprechenden Verbindung. Man leitete vollkommen trocknes Salzsäuregas in wasserfreies Carven. Im Anfange wurde die Salzsäure unter einiger Wärmeentwickelung ziemlich lebhaft absorbirt. Nach einiger Zeit färbte sich die Flüssigkeit roth, die Farbe verschwand aber bald wieder. Am zweiten Tage verwandelte sich das Ganze in eine feste weisse krystallinische Masse. Diese ging jedoch bei gelinder Erwärmung wieder in den flüssigen Zustand über, und es wurde mit dem Durchleiten des Salzsäuregases so lange fortgefahren, bis man nicht mehr die geringste Absorption bemerken konnte. Die harte krystallinische Verbindung wurde alsdann zwischen Fliesspapier stark gepresst, um den grössten Theil des noch anhängenden Carvens zu entfernen, hierauf bei mässiger Wärme in Weingeist gelöst und die Lösung filtrirt. Beim Erkalten erfüllte sich das Filtrat mit einer strahlig krystallinischen Masse. Diese wurde auf ein Filter gebracht, die Flüssigkeit ablaufen gelassen und nun die Verbindung so lange unter sehr starkem Drucke zwischen Fliesspapier gepresst, bis das Papier nicht im geringsten mehr befleckt wurde.

Auf diese Weise erhielt man das chlorwasserstoffsaure Carven in schneeweissen hellglänzenden Schuppen. Es hat einen schwachen Geruch und Geschmack. In Wasser ist es sehr leicht löslich, zersetzt sich aber beim Erhitzen der Lösung sehr schnell unter Entwickelung von Salzsäure und Abscheidung eines Oeles, ohne Zweifel Carven. In kaltem Weingeist ist es ziemlich schwierig löslich, in der Wärme löst es sich hingegen leicht in demselben. Es schmilzt bei 50,5°, geht aber erst bei 41,25° aus dem geschmolzenen wieder in den festen Zustand über. Ohne Zersetzung kann das chlorwasserstoffsaure Carven nicht sublimirt werden. Wird es mit Kalk erhitzt, so bilden sich Chlorcalcium, Wasser und Carven. Eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung fiel folgendermaassen aus:

C	58,50	10	= 764,350	57,94
H	8,70	18	= 112,3155	8,50
Cl	32,80	2	= 442,650	33,56
	100,00		1319,3155	100,00

Dem chlorwasserstoffsauren Carven entspricht also die Formel $C_{10}H_{16} + Cl_2H_2$.

Carven absorbirt trocknes Chlorgas ohne bedeutende Wärmeentwickelung, es wird dabei Salzsäure entwickelt. Nach einiger Zeit färbt sich die Flüssigkeit rothbraun, diese Farbe verschwindet aber wieder nach ein paar Tagen und die Flüssigkeit gesteht zu einer schmierigen gelben Masse. Dieselbe wurde durch gelindes Erwärmen vollkommen flüssig erhalten und nun mit dem Durchleiten des Chlors so lange fortgefahren, bis durchaus nichts mehr absorbirt wurde. Man erhielt eine zähe, gelbliche und durchsichtige Masse. Dieselbe wurde im Wasserbade längere Zeit mit Wasser behandelt, dann mit verdünnten Lösungen von kohlensaurem Kali gewaschen, um das überschüssige Chlor zu entfernen, und hierauf zur Entfernung von allfällig noch anhängendem unzersetztem Carven mit Weingeist digerirt, in welchem die Chlorverbindung nur schwer löslich ist. Nach dieser Behandlung war sie undurchsichtig. Man liess sie nun lange Zeit im Vacuum neben Schwefelsäure und Kali stehen, um jede Spur von anhängendem Chlor, Wasser und Weingeist zu entfernen. Nach und nach nahm sie ihre vorige Durchsichtigkeit wieder an. Das auf diese Weise dargestellte Chlorcarven stellt eine halbflüssige, gelblich gefärbte Substanz dar, von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch und süsslichem Geschmack. Es ist schwerer als Wasser, zieht schnell Feuchtigkeit aus der Luft an und wird dadurch weiss und undurchsichtig. Beim Erhitzen zersetzt es sich leicht, es entwickelt sich dabei eine grosse Menge von Salzsäure, während ein dickflüssiges Oel überdestillirt, zuletzt bleibt ein schwarzer kohliger Rückstand.

Carvacrol. Das Carvacrol bleibt bei der Darstellung des Carvens wegen seines hohen Siedepunctes grösstentheils mit der Phosphorsäure im Kolben zurück. Durch Destillation in einer Retorte, wobei die ersten und letzten Theile auf die Seite gethan werden, wird es in ganz reinem Zustande erhalten. In diesem ist es farblos und schwerflüssig wie Baumöl. Es ist schwerer als Wasser, in welchem es sich etwas löst. Leicht löslich ist es in Weingeist, Aether und besonders in Kali. Es hat einen ganz eigenthümlichen unangenehmen Geruch und einen anhaltenden, sehr stark beissenden Geschmack. Es siedet bei 232°, wobei es in Dämpfen übergeht, welche sehr stark reizend auf die Athmungswerkzeuge wirken. Es brennt mit leuchtender, stark russender Flamme.

Man leitete trocknes Ammoniakgas über wasserfreies Carvacrol, welches eine gewisse Quantität davon absorbirte. Dabei nahm es eine flüssigere Consistenz und eine rothbraune Farbe an. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade entwich jedoch die ganze Menge des absorbirten Ammoniaks wieder; der Rückstand gab bei der Destillation mit Wasser unverändertes Carvacrol, wäh-

rend eine geringe Menge eines rothbraunen Harzes zurückblieb. Eine weingeistige Lösung von Carvacrol giebt mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag.

Salpetersäure wirkt sehr lebhaft auf Carvacrol ein. Es bildet sich dabei unter Entwickelung von salpetriger Säure ein gelbes Harz, das sich von dem durch Einwirkung der Salpetersäure auf Carven erhaltenen durch seine grössere Löslichkeit in Weingeist unterscheidet. Eben so ist es in Wasser löslicher. Die weingeistige Lösung färbt stark rothgelb. Mit essigsaurem Bleioxyd giebt dieselbe keinen Niederschlag.

Carvacrol färbt sich beim Vermischen mit Kalihydrat sogleich unter Wärmeentwickelung dunkelbraun. Wird das Gemenge erhitzt, so verdickt sich dasselbe, und vermischt man die Masse dann mit Wasser, so scheidet sich ein braunes Harz aus, das ganz unlöslich in Kali ist, während in der Kalilösung neben unzersetztem Carvacrol ein anderes Harz gelöst ist. Diese Harze kommen in ihren Eigenschaften mit denjenigen überein, welche bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Kümmelöl entstehen.

Kalium wirkt in der Kälte nur höchst langsam auf Carvacrol ein, unter Mitwirkung von Wärme geht die Zersetzung hingegen mit lebhafter Entwickelung von Wasserstoffgas vor sich. Nach und nach wird die Masse dickflüssiger, zuletzt färbt sie sich dunkelbraun. Am Ende hat man nach dem Erkalten eine harte Masse. Vermischt man dieselbe mit Wasser, so scheidet sich ein dickflüssiges Oel aus, das aus Carvacrol besteht, welches eine geringe Menge eines braunen, in Kali unlöslichen Harzes aufgelöst enthält. Aus der Kalilösung wird durch Säuren noch etwas Carvacrol abgeschieden, verunreinigt mit einem in Kali löslichen Harze. Andere organische Substanzen sind in derselben nicht mehr vorhanden. Die Menge des Carvacrols, die man aus der zersetzten Masse wieder abscheiden kann, ist beinahe der gleich, welche zur Zersetzung angewandt wurde. Die Harze, welche dabei in geringer Menge entstehen, sind jedenfalls nur gegen das Ende der Operation durch Einwirkung des gebildeten Kalihydrats auf Carvacrol gebildet worden. Es verhält sich also das Carvacrol gleich einem Hydrate zu dem Kalium. Sauerstoff und Wasserstoff treten aus der Zusammensezzung des Carvacrols heraus, der Sauerstoff verbindet sich mit dem Kalium, der Wasserstoff entweicht; das zersetzte Carvacrol, das ohne Zweifel mit dem Kali verbunden bleibt, verwandelt sich bei der Berührung mit Wasser wieder in Carvacrol, dabei muss also wieder so viel Wasserstoff und Sauerstoff aufgenommen werden, als bei der Zersetzung austrat, und zwar in den Verhältnissen, wie sie im Wasser verbunden sind. *(Journ. für prakt. Ch. XXIV. p. 257—274.)*

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung des Jodeisens. LANDERER reibt gleiche Aequiv. feinste Eisenfeile und Jod und den Zusatz von einigen Tropfen Weingeist zusammen, bis die Masse völlig wieder trocken geworden ist. Das Resultat ist ein fast ganz in Wasser lösliches Eisenjodür, dessen braungelbe Lösung stark metallisch schmeckt und auch sehr schwach nach Jod riecht. *(B. R. XXII. p. 363.)*

Berauschendes Mittel aus Hanf. Nach LANDERER bereiten die Araber aus den Hanfsprossen (*Agig*) ein Agag genanntes berauschendes Mittel, indem sie dieselben zerreiben und mit wenig Wasser und frischer Butter in reinen Porcellangefässen bis zu Verdampfung des ersteren einkochen. Nach 48 St. wird die Butter in Büchsen abgegossen, worin man sie erkalten lässt. Ueber die berauschende Wirkung dieses Mittels gilt Aehnliches, wie über das *Hatchy* (C. 1839, S. 143) und das *Gunjah* der Indier (C. 1840, S. 523). Durch Digestion oder Destillation des Hanfs mit Weingeist, oder durch Gährung der mit Zucker vermengten Pflanze, erhält man kein solches berauschendes Mittel. *(B. R. XXII. p. 356—358.)*

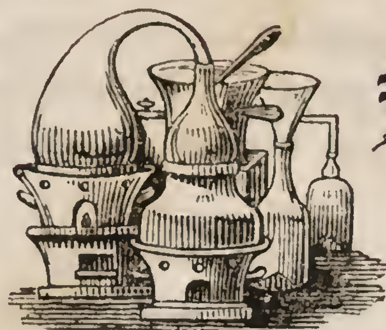
Schnelle Umwandlung des Weines in Essig. Die Essiggährung des Weines wird nach LANDERER's Beobachtung durch Hineinlegen von etwas metall. Kupfer sehr beschleunigt. (*B. R. XXII. p.* 353.)

Chamäleonharn. Nach LANDERER bestehen die Excremente des Chamäleons aus einem Aggregate von Haaren, Federn und Insectenschalen, in dessen Mitte der eigentliche Harn als flüssige, helle, bald weiss und kalkartig erhärtende Masse sich findet. Derselbe besteht grösstentheils aus Harnsäure nebst etwas Kalk und einem in Weingeist löslichen, bittern, öligen Extractivstoffe. *(B. R. XXII. p. 352.)*

Scharfer Stoff unreifer Feigen. LANDERER digerirte zerquetschte unreife Feigen mit Weingeist; die grüne, ausserordentlich scharfe, Tinctur wurde mit Wasser versetzt und destillirt. Das Destillat roch und schmeckte scharf und es bildeten sich darin glimmerartige, leicht schmelzbare, flüchtige, in Aether lösliche, vorübergehend sauer reagirende Schüppchen. Der Retortenrückstand war ein Harz ohne Schärfe. *(B. R. XXII. p. 353—355.)*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



17. Novbr. 1841. №. 51.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Untersuchungen über die Milchgährung, von Boutron und Frémy.

Unter Milchgährung *(fermentation lactique)* verstehen die Verf. überhaupt den Inbegriff aller Erscheinungen, welche die Bildung der Milchsäure, deren grosse Wichtigkeit für die thierische Oekonomie (von Lehmann im ersten Bande seiner 1841 in Leipzig erschienenen physiologischen Chemie vorzüglich in die Auflösung und Uebertragung mancher Stoffe, insbesondere auch des phosphors. Kalks gesetzt) schon aus ihrem Vorkommen in fast allen thierischen Säften hervorgeht, begleiten. Die Verf. waren von vorn herein überzeugt, dass man es hier mit einem ähnlichen Processe zu thun habe, wie bei andern Gährungen, und dass namentlich die Milchgährung mit der alkoholischen darin übereinkommen müsse, dass es nicht, wie z. B. bei der Bittermandelölbildung, nur eins, sondern mehre Fermente gebe, die sie durch ihre Zersetzung hervorzurufen im Stande sind. Indem man nun den Einfluss sich zersetzender animalischer Stoffe auf damit in Contact befindliche neutrale Körper und die dabei sich zeigenden Vorgänge näher betrachtete, fand man, dass ein und dieselbe und auf gleiche Art bereitete Thiersubstanz den Zucker bald in reine Milchs. verwandelte, bald in wenig Milchs., Mannit und eine zähe Substanz, bald nur in Alkohol und Kohlensäure. Diastase, die für gewöhnlich die Stärke in Zucker und Dextrin umwandelt, bedingt, wenn sie einige Zeit an feuchter Luft gelegen hat, die Bildung von Milchsäure. Die Metamorphose, welche sich zersetzende animalische Stoffe

veranlassen, hängt also wesentlich von der Periode der Zersetzung ab, in der sie sich befinden, und man muss, um bei solchen Untersuchungen einigermassen bestimmte Resultate zu erlangen, darauf sehr aufmerksam sein. Frische Haut zersetzt sich unter gewissen Bedingungen sehr schnell und indem sie verschiedene Zersetzungsstadien durchläuft, kann sie den Zucker der Reihe nach zu allen eben genannten Metamorphosen bestimmen. Es kommt also darauf an, den richtigen Moment zu erfassen, wenn man ein bestimmtes Produkt haben will.

Man hat bisher geglaubt, die Milchsäure bilde sich fast nur durch den complicirten Vorgang der sogenannten schleimigen Gährung. Es giebt indessen mehre animalische Körper von gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung wie die Milchsäure, die sich unter geeigneten Umständen allein in Milchsäure verwandeln lassen. Fast alle stickstoffigen organischen Körper können dazu als Fermente dienen, am tauglichsten dazu scheinen aber Käsestoff und Diastase zu sein. Der Luftzutritt ist nur insofern nöthig, als ohne ihn die Zersetzung der Fermentsubstanz nicht beginnt; später ist er unnöthig. Am leichtesten werden Dextrin und Milchzucker in Milchsäure verwandelt.

Bekanntlich enthält der Magensaft freie Milchsäure. Die Verf. fanden auch, dass man Zucker, Gummi, Milchzucker, Stärke und Dextrin durch Berührung mit dem animalischen Mageninhalte bei 30—35° z. Th. in Milchsäure verwandeln könne, doch werden die Produkte zu complex. Man prüfte daher die Einwirkung der ausgewaschenen Magenhaut vom Hunde oder Kalbe auf jene Körper. Man fand, dass diese Haut im frischen Zustande nicht wirkte, wohl aber, wenn sie einige Zeit im W. gelegen hatte, die Bildung von Milchsäure rasch herbeiführte. Selten war indess das Produkt reine Milchsäure, in der Regel war der Vorgang complicirter und die Produkte zahlreich. Dies hing offenbar von der äusserst schnellen Zersetzung der Haut ab. Man suchte sich daher ein Mittel zu Erzeugung einer andern Milchgährung zu verschaffen, und fand dies endlich in getrockneten thierischen Membranen. So lange man eine solche, z. B. Blase, an trockner Luft aufbewahrt, hält sie sich unverändert; an die feuchte Luft gebracht beginnt sie sich aber alsbald zu zersetzen, und hatte sie nun den richtigen Grad der Veränderung erreicht, so wird sie jetzt Zucker in reine Milchsäure verwandeln. Nicht selten erhielten indessen die Verf., unter ihnen unbekannten und daher nicht beliebig zu reproducirenden Umständen, eine von der Milchs. verschiedne Säure, welche in W. löslich ist und lösliche Salze giebt, deren Kalksalz aber in Alkohol unlöslich ist.

Auch in Pflanzensäften findet sich nicht selten Milchsäure und es ist bekannt, dass sie sich im Rübensafte auf Kosten des Zuckers bildet. Auch das Pflanzeneiweiss vermag die Milchgährung einzuleiten, indessen auch nur

in einem gewissen Zersetzungsstadium. Netter noch wird die Milchgährung durch Diastase, welche 2—3 Tage an feuchter Luft gelegen hat. Sie verwandelt dann das Stärkmehl auch bei Luftausschluss und ohne Gasentwickelung rasch in Milchsäure. Ist sie noch nicht völlig verändert, so entsteht z. Th. Zucker, der dann weiter in Alkohol und Kohlensäure zerfällt. — Wenn man daher gekeimte Gerste leicht befeuchtet, 2—3 Tage an der Luft liegen lässt, dann zerquetscht und mit Wasser auf 20—25° erwärmt, so erhitzt sich die Flüssigkeit und wird nach wenig Tagen sauer; man filtrirt, sättigt mit Kalk und lässt den milchs. Kalk aus Alkohol krystallisiren. Es ist dies eine ergiebige Darstellungsweise für Milchsäure. — Die Production von Milchsäure in dem Sauerwasser der Stärkefabriken gehört auch hieher *. — Durch Erhitzung auf 100° wird die Milchgährung augenblicklich unterbrochen; hat man aber nicht zu lange erhitzt, so gelingt es wohl unter gewissen Umständen später die Gährung von Neuem hervorzurufen. Dies erklärt, warum die Trocknung der Rüben nicht immer die Gährungsfähigkeit derselben radikal zerstört und vor Zuckerverlusten sicher stellt. — In dem oben angegebenen Beispiele von der Gerste kommt man zuletzt, nach dem Stadium der Milchsäurebildung, auf einen Punkt, wo die bis dahin klare Flüssigkeit sich trübt und sich ein Niederschlag bildet; gleichzeitig entsteht Alkohol und Kohlens., deren Bildung sogleich aufhört, wenn man jenen suspendirten Körper, der daher das Ferment der Alkoholgährung sein muss, durch Filtration trennt. Man kann also in der gekeimten Gerste deutlich nachweisen, wie sich durch fortschreitende Zersetzung erst Diastase, dann Milchsäureferment und zuletzt Alkoholferment bildet.

Der letzte, bisher noch nicht betrachtete Fall der Milchsäurebildung ist das Sauerwerden der Milch. Sie scheidet sich dabei in ein Coagulum, welches Käsestoff in Verbindung mit Milchsäure enthält und in eine saure Flüssigkeit, in der sich neben Milchsäure noch unzersetzter Milchzucker findet. Offenbar entsteht die Milchs. aus dem Milchzucker und der Käsestoff ist das Ferment; dass aber der Milchzucker z. Th. unzersetzt bleibt, rührt eben daher, dass sich die Milchs. mit dem Käsestoff verbindet und ihn dadurch unthätig als Ferment macht. Wenn man daher etwas doppelkohlens. Natron zusetzt, so löst sich der Käsestoff wieder auf und die Bildung von Milchs. geht wieder fort, bis zu Bildung eines neuen Coagulums, das man wieder durch doppelkohlens. Natron auflösen kann u. s. f., bis aller Milchzucker in Milchs. verwandelt ist. 2 Litres Milch consumirten so 75 Gr. doppelkohlens. Natron. — Wenn man Milch an der Luft coaguliren lässt, das Coa-

* Ein Fabrikant benutzt diese Wässer auch neuerdings zu Darstellung von Milchsäure.

gulum wohl auswäscht, dann in doppelkohlens. Natron auflöst und die Lösung mit künstlichem Milchzucker zusammenbringt, so entsteht Milchsäure. — Das Michcoagulum fault sehr schnell; so lange aber die Milchgährung fortgeht, wird diese Zersetzung aufgehalten. Wenn man eine Portion Milch mit doppeltkohlens. Natron versetzt, eine andere nicht und beide stehen lässt, so fault letztere weit schneller.

Die einfachste Methode zu Darstellung der Milchsäure ist nun folgende: Man versetzt 3—4 Litres Milch mit einer Lösung von 2—300 Gr. Milchzucker, lässt in einem offnen Gefässe 2—3 Tage bei 20—25° stehen, sättigt dann die saure Flüssigkeit mit doppeltkohlens. Natron, stellt sie wieder hin und wiederholt die Sättigung so lange, bis kein unzersetzter Milchzucker mehr vorhanden ist. Nun coagulirt man den Käse durch Kochen, filtrirt, dampft zur Syrupsdicke bei mässiger Hitze ein, löst in Alkohol von 38° auf zersetzt diese Auflösung von milchs. Natron mit Schwefelsäure, filtrirt das schwefels. Natron ab und verdampft. Die erhaltene Milchsäure sättigt man entweder mit Basen zu Darstellung der Salze, oder man reinigt sie durch Bindung an Kalk, Umkrystallisiren des Kalksalzes u. s. w.

Alkohol bildet sich bei der Gährung der Milch nur dann, wenn die Flüss. lange sauer gewesen, und so wahrscheinlich der Milchzucker erst in Traubenzucker verwandelt worden ist. Nach Dubrunfaut kann übrigens schon ein Ferment den Uebergang des Milchzuckers in Traubenzucker bewirken. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. II.* **1841**. *Juill. p.* 257—274.)

Ueber die Reiset'schen Platinbasen, von Berzelius.

In Erwartung ausführlicherer Mittheilungen über diesen interessanten Gegenstand haben wir desselben bisher nicht erwähnt; indessen wird es doch nun der Vollständigkeit wegen nöthig, Einiges darüber beizubringen. Wir wählen dazu die von Berzelius in seinem XXI. Jahresberichte gegebene Darstellung der Reiset'schen Untersuchungen, denen B. seine Betrachtungen anschliesst.

Die Gros'schen Platinsalze sind im Centralbl. **1838**. S. **819** ff. beschrieben. Reiset hat gefunden, dass das Platinchlorür-Ammoniak, das bekannte von Magnus entdeckte grüne Salz, wenn es sehr lange mit kaustischem Ammoniak gekocht, und das Ammoniak dabei zuweilen ersetzt wird, sich zuletzt vollkommen auflöst und dass aus der Flüssigkeit nach hinreichender Concentrirung die Verbindung auskrystallisirt. Sie ist in Wasser löslich und daraus durch Alkohol fällbar, sie zersetzt sich bei + 250° in Ammoniak, Salmiak und metallisches Platin. Sie besteht aus $PtCl_2$ + 2

$N_2 H_6$. Reiset betrachtet sie als das Radikal von Gros's Salzen und giebt an, dass diese entstehen, wenn sich dieser Körper mit 1 At. Sauerstoff verbindet, zu $Pt Cl_2$, $N_4 H_{12} O$, welches in diesen Salzen mit der Säure zusammentritt; denn wenn es sich mit Salpetersäure verbindet, so entwickelt sich ein wenig Stickoxydgas und das salpeters. Salz schiesst darauf an, und Chlorgas in die Lösung dieses Körpers geleitet, verbindet sich damit direct zu der Gros'schen Chlorverbindung. Dieses bestätigt also ganz, wenigstens dem Anschein nach, die von Gros aufgestellte und von Liebig unterstützte Idee von einer aus Platin, Chlor, Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzten Salzbasis.

Aber Reiset hat darauf eine andere Entdeckung gemacht, die das Räthsel vollkommen zu lösen scheint. Wird die Lösung des eben beschriebenen Körpers in Wasser mit der Lösung eines Silbersalzes, z. B. mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd vermischt, so scheidet sich reines Chlorsilber ab und aus der verdunsteten Lösung schiesst, wenn kein Ueberschuss von Silbersalz hinzugekommen war, ein Salz an, welches in dem einen Falle aus $Pt O$, $N_4 H_{12}$, $H_2 O$, $N_2 O_5$ und in dem andern Falle aus demselben basischen Körper, verbunden mit Schwefelsäure, besteht. Wird das schwefelsaure Salz mit concentrirtem Barytwasser vermischt, bis kein schwefelsaurer Baryt mehr gefällt wird, so erhält man die Basis frei in der Flüssigkeit, aus der sie durch Verdunstung krystallisirt dargestellt werden kann. Sie besteht aus $Pt O + 2 N_2 H_5 + H_2 O$. Beim Erhitzen dieser Krystalle geht das Wasser weg und $Pt O + 2 N_2 H_6$ bleibt zurück. Dieser Körper ist basischer wie Ammoniak, kaustisch fast wie Natronhydrat, und zieht aus der Luft so schnell Kohlensäure an, dass seine Lösung mit derselben Vorsicht verdunstet werden muss, wie die der kaustischen Alkalien im Allgemeinen. In dieser Form bildet er Salze mit allen Säuren, aber er nimmt zur Bildung eines neutralen Salzes nur 1 At. Säure auf, wiewohl er auch saure Salze bilden kann; mit Kohlensäure z. B. giebt er sowohl ein Carbonat als auch ein Bicarbonat. Mit Alkalien kann er gekocht werden, ohne dass Ammoniak weggeht.

Versucht man, sich einen rationellen Begriff von der Natur dieser Salzbasis zu machen, so scheint es in die Augen fallend, dass nur das eine der darin enthaltenen Ammoniak-Aequivalente hier als Salzbasis wirkt, d. h. mit Wasserstoffsäuren Ammonium und mit Sauerstoffsäuren Ammoniumoxyd bildet. Die krystallisirte kaustische Basis enthält 1 At. chemisch gebundenen Wassers, was beweist, dass hier das Ammoniumoxyd sich in einem von Säuren ungebundenen Zustande erhält, woraus sich dann seine Eigenschaft, kaustischer als Ammoniak zu seyn, leicht erklärt. Aber welche Rolle spielt hier das andere Ammoniak-Aequivalent? Es ist klar, dass es sich mit dem

Platinoxydul verbunden hat zu Platinoxydul-Ammoniak, welches hier der eigentlichen Basis in ihre Verbindungen folgt, gleichwie ähnliche Verbindungen mit Säuren diesen in ihre Salze folgen, z. B. in allen Salzen der Indigschwefelsäure, Naphthalinschwefelsäure, Benzoëschwefelsäure. Diese Salze bestehen also aus einem Ammoniaksalz, unabscheidbar verbunden mit Platinoxydul-Ammoniak, $Pt\,O, N_2\,H_6$, welches durch stärkere Basen zugleich mit der Basis von der Säure abgeschieden wird.

Die Basis in Gros's Salzen ist ebenfalls eine ganz ähnliche, aber der fremde, von dem Ammoniumoxyd untrennbare, Körper ist hier, wenn anders die Analysen zuverlässig sind, Platinchlorür-Amid. Daher entsteht, wenn man das lösliche $Pt\,Cl_2 + 2\,N_2\,H_6$ mit Salpetersäure behandelt, Stickoxydgas durch Oxydation eines Aequivalents Wasserstoff, um das Salz $Pt\,Cl_2, N_2\,H_4 + N_2\,H_3\,O, N_2\,O_5$ zu bilden; aber Chlor verbindet sich damit direct zu $Pt\,N_2\,H_8 + N_2\,H_8\,Cl_2$.

Werfen wir einen Blick auf die vegetabilischen Salzbasen, so zeigt es sich, dass auch diese Verbindungen von Ammoniak mit einem anderen Körper sein müssen, der die Verbindung damit nicht verlässt und welcher in alle Salze mit übergeht. Wenn dann in eine oder in mehrere von diesen Pflanzenalkalien zugleich eine so beschaffene Ammoniakverbindung eingeht, dass das Ammoniak darin nicht Basis ist, so wird der unbestreitbare Fall eintreten, dass die Basis in ihrer Zusammensetzung doppelt so viel Stickstoff enthält, wie die, nach der Sättigungscapabität berechnete ausmachen müsste. Gleichwie die unorganischen Basen, verlieren auch mehrere von den organischen Basen beim strengen Trocknen das Wasser, welches das Ammoniak in Ammoniumoxyd verwandelt.

Mzn hat also hier, für Basen, eine ähnliche Art von Verbindungen, wie sie in der Klasse der Säuren häufiger bekannt sind, und auf welche die Gerhardt'sche Vorstellungsweise (C. 1840. S. 359) recht anwendbar ist. *(Ann. der Ch. u. Pharm. XXXVIII. S. 358—362.)*

Ueber das Harmalin, von Goebel.

Harmalin nennt der Verf. einen von ihm in den Samen von *Peganum Harmala* entdeckten Farbstoff. Er erscheint in seinem isolirten Zustande in durchscheinenden, ins Bräunlich-gelbe spielenden Krystallen. Die Krystalle sind rhombische Säulen mit ein- und zweigliedrigen Octaëderflächen. Er besitzt einen schwach bittern, hinterher etwas zusammenziehenden scharfen Geschmack, färbt den Speichel citrongelb, ist in Wasser und Aether schwer löslich, in Alkohol jedoch leichter löslich und scheidet sich aus einer

siedenden gesättigten Lösung in (wasserfreiem) Alkohol nach dem Erkalten krystallinisch ab. Beim Erhitzen im Platinlöffel schmilzt derselbe zu einer braunrothen Flüssigkeit, stösst unangenehm riechende weisse Dämpfe aus, entzündet sich endlich und hinterlässt eine glänzende Kohle, die aber bei fortgesetztem Erhitzen vollständig verbrennt. In einer Glasröhre langsam bis zum Schmelzen erhitzt, wird er partiell zersetzt und es bildet sich ein weisses mehliges Sublimat.

Das Harmalin verhält sich basisch, stumpft die Säuren ab und bildet damit gelbgefärbte, grösstentheils leichtlösliche, zum Theil krystallisirbare Salze, aus welchen es sich durch Aetzkalien wieder unverändert abscheiden lässt.

In den Samen von *Peganum Harmala* kömmt das Harmalin an Phosphorsäure gebunden vor, als phosphorsaures Harmalin. Der wässrige Auszug der Samen verdankt dieser Verbindung seine gelbe Farbe und färbt mit Alaun gebeizte Zeuge schön gelb.

Durch Oxydation wird das Harmalin in ein herrliches rothes Pigment verwandelt, das mit essigsaurer oder schwefelsaurer Thonerde gebeizte Seide und Wolle vom tiefsten Ponceau bis zum hellsten Rosenroth färbt. Dieses rothe Pigment hat G. Harmala genannt. Es bildet mit Säuren rothe Salze, ist im Wasser gänzlich unlöslich, in Aether ziemlich leicht löslich, in absolutem Alkohol aber in allen Verhältnissen löslich.

Harmalaroth nannte G. das zur technischen Benutzung, zum Färben von Zeugen zubereitete Pulver der Harmalasamen, in welchen durch chemische Behandlung das ursprünglich vorhandene gelbe Pigment, das phosphorsaure Harmalin, in das rothe Pigment, das phosphorsaure Harmala verwandelt worden ist. Das Harmalaroth besitzt eine braunrothe, gepulverter Cochenille nicht unähnliche Farbe und färbt mit essigsaurer oder schwefelsaurer Thonbeize versehene Seide und Wolle, je nach dem Grade der Verdünnung der mit einem Alaunzusatz bereiteten Abkochung, vom dunkeln Ponceau bis zum hellsten Blassroth.

Das Harmalin gewinnt man aus dem gepulverten Harmalasaamen durch Präcipitation eines mit durch Essigsäure geschärftem Wasser in der Siedhitze bereiteten Auszugs mittelst Aetzkalilösung, nachheriges Auswaschen des Präcipitats mit Wasser und Auskochen mit entwässertem Weingeist. Sättigt man die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Harmalinkrystalle mit Essigsäure, digerirt hierauf mit Pflanzenkohle, präcipitirt nochmals mit Aetzkali oder hier auch mit Ammoniak und behandelt das getrocknete Präcipitat mit Alkohol, so bekömmt man dasselbe rein *.

---

* Da das *Peganum Harmala* in den süddeutschen Steppen in ungeheurer Menge wächst, so ist die Entdeckung dieses Pigments technisch wichtig und der Verf. ist mit Untersuchungen in dieser Beziehung beschäftigt.

Nach VARRENTRAPP und WILL verliert das Harmalin bei 190° C nicht an Gewicht. Es besteht aus:

C	74,35	73,96	24 =	1834,44	74,80
H	6,76	6,77	26 =	162,23	6,64
N	13,58	13,30	4 =	354,08	14,48
O	5,31	5,97	1 =	100,00	4,08
	100,00	100,00		2450,75	100,00

Aus der gelben Lösung des Harmalins in Salzsäure fällt Platinchlorid ein Doppelsalz, welches 24,52 — 24,23 p. c. Platin enthält. Die Formel $C_{24}\ H_{26}\ N_4\ O,\ H_2\ Cl_2 + Pt\,Cl_4$ fordert 24,52 Platin. *(Ann. der Ch. u. Pharm. XXXVIII. p.* 363 — 366 *u. XXXIX. p.* 289 — 290.*)*

LIEBIG über den Ernährungsprocess der Vegetabilien.

Die von dem Verf. in seinem Buche: „Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie“ ausgesprochenen Ansichten sind gewiss der Mehrzahl unsrer Leser bereits bekannt; da sie indessen in unmittelbarem Zusammenhange mit einer bald mitzutheilenden andern Arbeit des Verf. stehen, so erfordert die Vollständigkeit wenigstens eine allgemeine Uebersicht.

Alle Pflanzen bestehen bekanntlich aus Kohlenstoff, aus den Elementen des Wassers und aus Stickstoff; ihre Hauptmasse wird gebildet von Körpern, die H. u. O. = 2 : 1 und ausserdem C. enthalten, die organischen Säuren enthalten dazu noch einen Sauerstoffüberschuss und nur die Fette, Oele und Harze enthalten gar keinen, oder weniger O., als zu Bildung von Wasser mit allem vorhandenen H. nöthig ist. Stickstoff ist der Menge nach unbedeutend, aber in keinem Pflanzenorgan — sei es in der Substanz oder wenigstens dem darin enthaltenen Safte, fehlend.

Als der Nahrungsstoff, welcher den Pflanzen vorzüglich den Kohlenstoff liefert, wird gewöhnlich der sogenannte Humus angesehen. Aus den vorhandenen Untersuchungen darüber, und den von L. über Verwesung u. s. w. aufgestellten, von uns mitgetheilten, Ansichten ergiebt sich, dass unter diesem Namen unzählige Verwesungsprodukte begriffen werden können, die sämmtlich einen Kohlenstoffüberschuss enthalten, aber kaum für bestimmte, stabile Körper gehalten werden dürfen, da ihr Zustand ganz von dem Grade der Verwesung abhängt. — Dieser Humus soll in der Form der sogenannten Humussäure, für sich, oder mit Alkalien und Erden verbunden, von den Wurzeln aufgenommen und in der Pflanze zersetzt werden. Dazu ist Auflöslichkeit nöthig. Die Humussäure ist aber schon im frisch gefällten Zu-

stande für sich schwer löslich und büsst durch Gefrieren sowohl, wie durch Eintrocknen die Löslichkeit ganz ein. In der Ackererde kann sie also nicht in löslicher Gestalt vorhanden sein. Man muss daher annehmen, dass ein humussaures Salz aufgenommen werde. Der humussaure Kalk, das humusreichste der löslichen Salze, enthält 11 Humuss. auf 1 Kalk. Nehmen wir nun selbst alle in dem Holze vorhandene Basen als Kalk an, so ergiebt sich durch eine sehr einfache Betrachtung, dass unmöglich die durch den in einem Baume enthaltenen Kalk löslich gemachte Humuss. hingereicht haben kann, dem Baume während seines Wachsthumes allen Kohlenstoff zuzuführen. Aber selbst alles Regenwasser würde nicht zureichen, den nöthigen Humus aufzulösen. In Thüringen fallen von April bis Juni durchschnittlich 700000 Pfd. Regenwasser auf den Morgen Landes; diese können höchstens 300 Pfd. Humussäure auflösen, worin im Mittel etwas mehr als 200 Pfd. Kohlenstoff; ein Morgen Land mag aber Getreide, Heu oder Holz tragen, so enthält das in einem Jahr darauf Gewachsene circa die 5fache Menge dieses Kohlenstoffs. — Da übrigens Humus erst aus Pflanzen entsteht, so können die ersten Pflanzen sich nicht durch Humus ernährt haben.

Die wahre Quelle des Kohlenstoffs für die Pflanzen ist der so unveränderliche Gehalt der Luft an Kohlensäure. Die Pflanzen zerlegen die Kohlensäure, eignen sich den Kohlenstoff an und geben den Sauerstoff an die Atmosphäre zurück, auf diese Art die stets gleiche Sauerstoffmenge in der Luft, trotz der steten Kohlensäurebildung durch Verbrennungs- und Athmungsprocesse erhaltend. Die Winde tragen zu der Ausgleichung auch das ihrige bei. — Die Sauerstoffentwickelung jener Pflanzentheile findet nicht statt in alkalischem oder kohlensäurefreiem Wasser. — Die Absorption von Kohlensäure durch die Pflanzen geschieht Tag und Nacht, aber im Dunkeln häuft sich die Kohlens. an und erst im Lichte beginnt die Zersetzung und Aushauchung von Sauerstoff. Dass im Dunkeln Sauerstoff absorbirt und in geringerer Menge Kohlens. ausgehaucht wird, ist ganz richtig; das ist aber kein vitaler Process, sondern eine auch in der todten Pflanze Statt findende, rein chemische Einwirkung des Sauerstoffs auf die Pflanzenbestandtheile — besonders äth. Oele, Gerbstoff, stickstoffige Körper. Saussure's Beobachtungen über die von verschiedenen Blättern absorbirte Sauerstoffmenge beweisen diess. Grüne Blätter absorbiren auch im Dunkeln, nachdem sie im Dunkeln getrocknet und wieder befeuchtet sind, unter einer Glocke Sauerstoffgas und sie verändern ihre Farbe dabei. — Die gleichzeitig mit der Sauerstoffabsorption stattfindende geringe Kohlensäurentwickelung rührt allein daher, dass mit dem stets aus den Blättern verdunstenden Wasser auch ein Theil der im Dunkeln sich anhäufenden Kohlensäure auf rein mechanische Weise fortgeht.

Gegen die Versuche über das Wachsen von Pflanzen in einer Atmosphäre von Kohlensäure, in Marmor, in Schwefelblumen u. s. w., deren Resultate mit den angeführten Ansichten z. Th. zu streiten scheinen, lässt sich durchgängig einwenden, dass in denselben stets gewisse Bedingungen zu Entwickelung der Pflanze, besonders ein stickstoffhaltiger Körper, gefehlt oder, wie z. B. durch die Säuerung der Schwefelblumen, positive nachtheilige Umstände statt gefunden haben. Sie sind für die Entscheidung der Frage, was in der normal vegetirenden Pflanze vorgeht, ganz unwichtig, um so mehr, da man ja über die Nothwendigkeit dieses oder jenes anorganischen Bodenbestandtheils für die Existenz dieser oder jener Pflanze noch nicht vollständig im Klaren ist.

Der Humus ist aber nichtsdestoweniger sehr wesentlich für die Pflanzenernährung; er liefert nämlich die grösste Menge der Kohlensäure, welche von den Wurzeln aufgenommen wird. Als verwesender Körper entwickelt er in Berührung mit atm. Luft Kohlensäure; die Auflockerung der Erde bei der Cultur verschafft aber der Luft freien Zutritt zum Humus. Am Ende wird der Humus zu Moder und dann hört er auf in dieser Beziehung weiter thätig zu sein. Sind die grünen Pflanzentheile vollständig und zahlreich entwickelt, dann tritt auch die Kohlensäureaufnahme durch die Wurzeln in den Hintergrund und die Blätter übernehmen diese Function. — Durch die Excremente und abgestorbnen Theile ersetzen die Pflanzen dem Boden stets mehr an Humus, als durch den erwähnten Process untauglich geworden ist.

Das Holzkohlenpulver hat die Fähigkeit Luft und Kohlensäure zu verdichten, also dieselben Bedingungen zu gewähren, wie Humus; und Lukas hat in Versuchen — die dem Werke von Liebig beigefügt sind — in der That gefunden, dass die Pflanzen in Kohlenpulver, mit Regenwasser begossen, vortrefflich wachsen.

In der That gelingt der letztere Versuch nicht völlig, wenn man statt des atmosphärischen Wassers destillirtes W. anwendet; die Pflanzen gelangen dann nicht zur Fruchtbildung. Die Ursache davon ist der Mangel an Stickstoff. Es ist durch Boussingault vollständig erwiesen, dass der Dünger den Stickstoffgehalt der Pflanzen nicht allein liefern kann, sondern dass der Stickstoff aus der Atmosphäre kommen muss. Er muss aber, um assimilirt werden zu können, der Pflanze in einer durch leichte Metamorphosirung ausgezeichneten Verbindung dargeboten werden. Diese Verbindung ist das Ammoniak. Die Atmosphäre enthält stets Ammoniak, welches mit dem Regenwasser und Schnee herabfällt. Der Verf. hat aber den Ammoniakgehalt des Regen- und Schneewassers durch Versuche dargethan. In dem Brunnen von Greifswalde fand ja Huenefeld auch Ammoniak. Die Weichheit des Regenwassers rührt vom kohlens. Ammoniak her. Enthält aber 1 Pfd. Regenwasser nur $\frac{1}{4}$ Gr. Ammoniak, so fallen jährlich auf einen Morgen Landes

circa 80 Pfd. Ammoniak = 65 Pfd. Stickstoff. Die Wurzeln nehmen das ammoniakhaltige Wasser auf. LIEBIG hat im Birkensaft und im Ahornsaft, von Bäumen, die auf ungedüngtem Boden standen, durch Kalk deutliche Ammoniakentwickelung bemerkt. — Wo nun Getreide und andere, besonders viel Stickstoff erfordernde, Pflanzen gebaut werden sollen, da muss man durch Düngung, d. h. durch Darbietung einer bei ihrer Zersetzung Ammoniak entwickelnden, oder, wie der Guano, solches schon enthaltenden Substanz, den Ammoniakgehalt des Bodens vermehren. Gyps und Chlorcalcium wirken durch Zurückhaltung des Ammoniaks im Boden in der Gestalt minder flüchtiger Salze.

Dass der Wasserstoff durch das Wasser in die Pflanzen kommt, kann nicht bezweifelt werden.

So erhielte denn die Pflanze alle ihre Nahrung aus der Atmosphäre in Form von Wasser, Kohlensäure und Ammoniak, und der Humus dient nur als Vermittler. Damit wäre die Bildung der organischen Bestandtheile erklärt; jedes Organ nimmt von den ihm zugeführten Stoffen das auf, was es zu seiner Erhaltung oder Vergrösserung bedarf, den Rest scheidet es, zu besondern Verbindungen vereinigt, als Excrement aus. Das Excrement eines Organs kann für ein andres Organ Nahrungsstoff sein, durch die Berührung verschiedener Excrement-Stoffe werden Metamorphosen, Bildungen neuer Körper veranlasst u. s. w. Sind einmal die vier organischen Elemente in Form einer der Umwandlung fähigen Verbindung geboten, so kann, nach dem, was über chemische Metamorphosen bekannt ist, an der Möglichkeit, daraus nach und nach alle bekannten organischen Körper abzuleiten, nicht gezweifelt werden.

Die Pflanzen enthalten aber auch anorganische Bestandtheile, die ihnen offenbar z. Th. wesentlich sind, so dass gewisse Pflanzen nur gedeihen, wenn ihnen der Boden gewisse Salze darbietet. Diess sind allgemein bekannte Thatsachen. Die Alkalien und Erden sind in den meisten Fällen an organische Säuren gebunden und diese letztern sind nur gewissen Pflanzengattungen oder Familien eigenthümlich, jedenfalls für das Bestehen der betreffenden Pflanze wesentlich. Da nun aber diese Säuren stets als neutrale oder saure Salze sich vorfinden, so ist auch eine gewisse Menge alkalischer Basen für jede Pflanze unentbehrlich. Dabei scheint aber die Art der Base nicht durchgängig von wesentlichem Einflusse zu sein, sondern die Basen können sich in ihren äquivalenten Mengen ersetzen; daher die verschiednen Resultate der Aschenanalysen derselben Pflanzen. Die Summe der Sauerstoffgehalte der vorhandnen Basen muss aber für dieselbe Pflanze dieselbe bleiben. Die Analysen der Fichtenaschen von SAUSSURE und der Tannenaschen von BERTHIER beweisen diess. Sorgfältige Aschenanalysen in grösserer Zahl sind noch Bedürfniss, besonders mit Rücksicht auf die Bodenarten. Organische Basen

können die anorganischen z. Th. ersetzen, so z. B. in der Chinarinde der Kalk, so dass ein Maximum des Alkaloidgehalts einem Minimum des Kalkgehalts entspricht. Aus dieser Nothwendigkeit einer gewissen Menge alkalischer Basen ergiebt sich der Einfluss der Gebirgsarten auf die Fruchtbarkeit des durch ihre Verwitterung entstehenden Bodens, der Nutzen der Aschendüngung u. s. w. Als eine nicht zu übersehende Quelle von Salzen mit alkalischer Basis ist abermals das Regenwasser anzusehen, welches besonders in der Nähe des Meeres mit den mechanisch durch Verdunstung und Winde fortgerissenen Seewasserbestandtheilen mehr oder minder versehen ist. Aus dem bisher Erwähnten ergiebt sich also, dass mit Ausnahme eines Theils der anorganischen Bestandtheile, den Pflanzen durch den Boden und durch die Atmosphäre einerlei Nahrung dargeboten wird. Ersterer ist nur der Träger und gewissermassen der Condensator, der durch Regen und Schnee herabgeführten Bestandtheile der Atmosphäre; er erfüllt diese Function zum Th. durch seinen Gehalt an Humussubstanzen. Die Wurzeln nehmen vorzugsweise Wasserstoff und Stickstoff auf, Kohlenstoff nur so lange und in solchen Fällen in bedeutender Menge, als die blattartigen Organe weniger entwickelt und zahlreich sind. Der Kohlenstoff wird besonders durch die grünen Theile geliefert. Wälder produciren vorzugsweise Kohlenstoff, Felder und Wiesen den Stickstoff, darin liegt wesentlich der Unterschied der Forst- und Feldcultur. Letztere macht aber den Stickstoffgehalt der Atmosphäre eigentlich nur für die Thiere zu gute, denn es wird später gezeigt werden, dass die stickstoffigen Pflanzenbestandtheile die einzigen wahren vegetabilischen Nahrungsmittel der Thiere sind. Die unendliche Wichtigkeit der Pflanzencultur für das Thierreich ergiebt sich von selbst, wenn man bedenkt, dass die Pflanzen nicht allein die durch das Leben der Thiere stets gestörte Mischung der Atmosphäre wieder herstellen, sondern auch den Thieren den grössten Theil des ihnen so nöthigen Stickstoffs in assimilirbarer Gestalt zuführen; denn der thierische Organismus hat die Fähigkeit nicht, seine Hauptbestandtheile aus den Elementen zu constituiren.

Der Humus des Bodens löst sich nicht im Wasser, er wird daher auch nur insofern durch Wasser vermindert, als er in Berührung mit Sauerstoff Kohlensäure entwickelt. Diese Kohlensäurebildung hört mit der Consumtion des umgebenden Sauerstoffs auf. Nur da also, wo Wurzeln stets die Kohlensäure entfernen und in dem aufgelockerten Boden neue Luft eindringen kann, wird der Humus consumirt. Aber die lebende Pflanze ersetzt den Verlust reichlich wieder. Ueber den fränkischen Tropfsteinhöhlen befindet sich Humusboden; das Regenwasser sickert sich hindurch, durch den Kalkfelsen in die Höhlen: an den Decken der Höhlen setzt sich aber nicht humuss. Kalk ab, sondern nur Kalkspathkrystalle, da in der durch das W.

aus dem Humus aufgenommenen Kohlens. sich Kalk aufgelöst hatte. Es giebt wohl auch sumpfigen Torfboden, der lösliche Humussäure in grösserer Menge enthält; aber solcher Boden ist nicht fruchtbar; er bildet sich, wo der Sauerstoff zur Verwesung fehlt; in Berührung mit Sauerstoff verliert er seine Löslichkeit und wird fruchtbar; daher der Nutzen des Trockenlegens sumpfiger Wiesen. Pflanzen- und Thierreste liefern nicht durch Fäulniss, sondern durch Verwesung, Humification, fruchtbaren Boden. Die Bearbeitung des Bodens, der Zusatz von Kalk u. s. w. befördert diese Verwandlung der Fäulniss in Verwesung.

Für Pflanzen, die ihre erste Nahrung aus dem Samen, dem Knollen, der Zwiebel selbst empfangen, für solche, wo die Wurzel fast nur zur Befestigung dient, ist Humusboden nicht nöthig, ja er kann schädlich wirken, insofern durch Uebermass der Nahrung die Pflanze Anfangs eine solche Entwickelung erlangt, dass dann durch die Atmosphäre nicht der zur Fruchtbildung nöthige Stickstoff geliefert werden kann. Das Beschneiden der Obstbäume und Weinstöcke hat umgekehrt die Erzeugung eines Nahrungsüberschusses zur Absicht. Holzartige Gewächse setzen noch nach der Fruchtbildung ihre Blattthätigkeit fort, sie bilden nun statt Holz Stärke als Nahrungsvorrath für das künftige Jahr; im nächsten Frühjahr entsteht daraus Zucker, Gummi und das stickstofffreie Zellgewebe der jungen Triebe, während des Treibens verschwindet also der Stärkegehalt des Holzes wieder; im Zuckerrohr verschwindet ein Theil des Zuckers während der Blüthe; in den Rüben sammelt er sich erst nach vollendeter Blattbildung an. — Durch fertige Pflanzenstoffe kann man keine Pflanze ernähren, denn die Lebensthätigkeit der Blätter besteht ja eben in Bildung dieser Stoffe. Nur beim Keimen werden fertiges Stärkmehl, Zucker und Gummi verwendet, aber nur wenn sie begleitet sind von einer stickstoffhaltigen Substanz, können sie zur Ernährung dienen. Durch die ganze Pflanze durch finden wir aber, dass die stickstofffreien Substanzen in Berührung mit stickstoffhaltigen kommen. Ist zu wenig der letztern vorhanden, um die nöthigen Metamorphosen der erstern zu vermitteln, so wird der Ueberschuss der erstern, Gummi oder Zucker, als Excrement abgeschieden (ausgeschwitzt). Dass das relative Verhältniss und die absolute Menge der einer Pflanze gebotenen Nahrungsstoffe von grossem Einflusse auf ihre Bestandtheile und auf die Entwickelung der einzelnen Organe ist, ergiebt sich von selbst und ist auch durch die unter andern an Zuckerrunkelrüben gemachten Beobachtungen u. s. w. praktisch erwiesen. Die ersten Formen, welche der durch die energische Assimilationskraft der Blätter aus der Kohlensäure abgeschiedne Kohlenstoff annimmt, sind Gummi, Zucker, Schleim.

Durch die Cultur beabsichtigt man die vorzugsweise Ausbildung eines gewissen Organs oder Bestandtheiles. Um vorzüglich schönes Stroh zu er-

erhalten, verfährt man anders, als wenn die Production möglichst vieler stickstoffhaltiger Samen die Hauptsache ist. Dazu ist uns im Grossen nur das eine Mittel gegeben, dem Boden gewisse Dinge im Ueberschusse beizusetzen. Die Ermittlung der nöthigen Zusätze erheischt aber eine genaue Kenntniss der Zusammensetzung des vorhandnen Bodens. Dabei ist ganz besonders auf den Gehalt an Alkalien in assimilirbarer Form, an kiesels. Salzen, phosphors. Magnesia u. s. w. Rücksicht zu nehmen, wie oben schon gezeigt wurde.

Der Nutzen des Fruchtwechsels ist früher darin gesucht worden, dass jede Pflanze dem Boden nur gewisse Bestandtheile entziehe; nach DE CANDOLLE liegt er darin, dass die Pflanzen zwar Alles aufnehmen, aber das Unbrauchbare in Form von Excrementen, die sehr wohl für andere Pflanzen wieder Nahrungsmittel sein können, wieder abscheiden. Die Existenz solcher Excremente ist durch MACAIRE-PRINSEP erwiesen, nur ist es die Frage, ob sie blos wiedergegebne Bodenbestandtheile oder Produkte des Lebensprocesses sind; wahrscheinlich das letztere sowohl, als das erstere. Die organischen Excremente können aber, bei der Uebereinstimmung der Bestandtheile der Pflanzen, auch andern Pflanzen nicht zur Nahrung dienen, sondern nützen dem Boden nur insofern, als sie humificirt werden. Dadurch und durch Verwitterung des Bodens nützt die Brache, welche unter Umständen durch Ueberschwemmungen und Wässerung ersetzt werden kann. — In Bezug auf die anorganischen Bodenbestandtheile ist es aber ganz richtig, dass öftere Aufeinanderfolge von Gewächsen, welche dieselben Salze brauchen, den Boden für diese Pflanzen unfruchtbar machen muss. Dies der erste Grund für die Wechselwirthschaft. Der zweite Grund liegt in der künstlichen Humuserzeugung, die man durch grüne Düngung, oder durch Bau von blattreichen, viel Excremente in den Boden bringenden Pflanzen, z. B. Esparsette, bewirkt. Würde man Pflanzen der letztern Art lange hintereinander bauen, so würde der Boden mit nicht humificirten Excrementen geschwängert und dadurch wieder unfruchtbar werden, seine Fruchtbarkeit aber durch Brachliegen wieder erlangen.

Unter Dünger sind Substanzen zu verstehen, die einerseits durch ihre Verwesung Humus erzeugen und dabei zugleich manche Salze in den Boden führen, andererseits zu Ammoniakbildung Gelegenheit geben können. Die festen thierischen Excremente sind so arm an Stickstoff, dass sie wohl nur Humus liefern, kiesels. und phosphors. Salze in den Boden bringen. Wo es an Humus oder Gelegenheit zu Bildung desselben nicht fehlt, da lassen sich die festen Excremente durch Düngung mit Asche, Knochen u. s. w. ersetzen. Für Ammoniakerzeugung sind, ausser den stickstoffreicheren Menschenexcrementen, ganz besonders die flüssigen Excremente der Thiere und Menschen wichtig, die man entweder als Jauche, oder mit den festen vermischt

aufs Feld bringt. In diesen bilden sich bekanntlich durch Zersetzung grosse Mengen von kohlens. Ammoniak; aber schon die Harnsäure selbst gehört wahrscheinlich zu den durch die Pflanze assimilirbaren Stoffen.

Nach diesen Grundsätzen lässt sich der Werth der verschiedenen Düngungsmittel leicht beurtheilen.

Der zweite Theil des Liebig'schen Werkes bildet eine ausführliche Entwickelung seiner bereits früher übersichtlich mitgetheilten Ansichten über Gährung, Fäulniss, Verwesung und deren Produkte.

Ueber die Lithofellinsäure, von Goebel, Ettling und Will.

Im zoologischen Cabinet zu Dorpat befindet sich nach Goebel ein concentrisch schaliger Gallenstein, dessen Kern aus einer amorphen bräunlichen Masse von geronnenem Eiweiss besteht und von lauter concentrischen dürren Schalen einer wachsglänzenden, grünlichen, bräunlichen, gelblichen Substanz eingeschlossen wird. Letztere ist in W., Salzs. und Essigsäure unlöslich, aber in kochendem Alkohol mit Hinterlassung von etwas gefärbtem Eiweiss löslich, aus dieser Lösung krystallisirt sie beim Erkalten; beim Erhitzen schmilzt sie, zersetzt sich und verbrennt. In Salpeters. löst sie sich unter theilweiser Zersetzung der Salpeters. auf und die Lösung hinterlässt beim Verdampfen eine citrongelbe harzige Masse. Durch Alkalien wird sie unter Entwickelung starken Ambrageruchs verseift und aus der Seife scheiden Säuren eine gelblichweisse, krystallisirbare Säure, die Lithofellinsäure ab, die sich schon unmittelbar durch Alkohol aus dem Steine ausziehen und durch Schütteln mit kaltem Alkohol von Gallenfarbstoffen befreien lässt.

Die Säure krystallisirt in farblosen rhombischen Säulen mit schiefer Endfläche; sie löst sich nicht in W., aber in 29,4 Th. 99 p. c. Alkohol von 20°, in $6\frac{1}{2}$ Th. siedendem Alkohol, in 444 Th. absol. Aether von 20° C, in 47 Th. kochendem Aether. Bei 240° schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Durch trockne Destillation giebt sie unter Abscheidung von wenig Kohle ein saures, empyreumatisches, durch Alkalien verseifbares Destillat. Mit Alkalien verbindet sie sich zu Seifen, die sich in viel W., in Alkohol und Aether lösen, nach dem Erkalten eine dem weissen Colophon ähnliche Masse bilden und aus denen Säuren die Lithofellins. als weisses, Papier nicht befleckendes Pulver abscheiden. Dabei sättigen 100 Th. Lithofellins. 10,212 Th. Natron; also Atomgew. der Lithofellins. 3832. — Auch in Ammoniak löst sich die Säure, wird aber schon durch das Verdam-

pfen wieder abgeschieden. Durch doppelte Zersetzung erhält man mit Erd- und Metalloxyden schwer- und unlösliche Verbindungen.

Die Säure ist, unter Anwendung des von LIEBIG und REDTENBACHER ermittelten Kohlenstoffatomgewichts bei der Berechnung, von ETTLING und WILL analysirt worden; sie besteht aus:

C	71,19	70,80	42 =	3185,86	71,43
H	10,85	10,78	76 =	474,22	10,63
O	17,96	18,42	8 =	800,00	17,94
	100,00	100,00		4460,08	100,00

Durch Vermischung einer alkoholischen Lösung der Lithofellinsäure mit salpetersaurem Silber und etwas Ammoniak erhält man einen flockigen, bei Erwärmung oder Weingeistzusatz wieder verschwindenden Niederschlag. Beim Verdampfen krystallisirt das Silbersalz in langen, am Lichte sich schwärzenden Nadeln. Bei 100° getrocknet enthält der flockige Niederschlag 25,63, die Nadeln 25,33 p. c. Silberoxyd, also ist das Atomgewicht der trocknen Säure 4213 — 4276 und die freie S. daher = $C_{42}\ H_{74}\ O_7$ + aq.

Fällt man eine mit etwas Ammoniak versetzte weingeistige Lösung der Säure durch neutr. essigs. Blei, so fällt ein weisser, in W. schwer, in Weingeist leichter löslicher N., der bei 100° sehr zusammenschrumpft und 49 p. c. Bleioxyd (3 Atom) enthält.

Mit dem durch GOEBEL oben ermittelten Atomgewicht 3832 würde die Formel $C_{36}\ H_{66}\ O_7$ stimmen, die auch mit der Analyse übereinkommt. Ohne eine Vergleichung mit der Zusammensetzung der Gallenbestandtheile, die jetzt noch nicht möglich ist, lässt sich natürlich über die Richtigkeit der Formeln nicht entscheiden. *(Ann. d. Ch. u. Ph. XXXIX. p.* 237 — 244.)

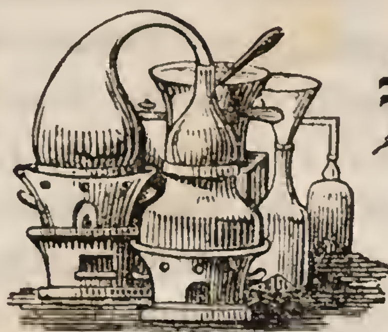
Kleinere Mittheilungen.

Kohlensaures Natron als Reife beförderndes Mittel. In Nubien begiesst man die Fruchtbäume einigemal mit einer Sodaauflösung und soll dadurch mehrere Wochen früher ganz besonders süsse Früchte erhalten. *(LANDERER in B. R. XXII. p.* 351.)

Chlorzink gegen Zahnschmerz wird von STANELLI empfohlen; es soll, unvermischt mit einem Malerpinsel in den hohlen Zahn gebracht, den Schmerz schnell und gründlich und zwar ohne Schmerz bei Berührung des Nerven, heilen. Umhüllung des Zahns mit Baumwolle und nachheriges Ausspülen mit warmem Wasser empfiehlt die Vorsicht. (*Mediz. Zeitung,* 1841. *No.* 41.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



20. Novbr. 1841. №. 52.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Liebig über die dem Pflanzenreiche entnommenen Nahrungsmittel der Thiere.

Die Ernährung der fleischfressenden Thiere ist eine sehr einfache, insofern die Nahrungsmittel sich in ihrer Zusammensetzung nicht zu ändern brauchen, und nur durch leichte Metamorphosen löslich gemacht werden, um sogleich wieder zur Ernährung zu dienen. Die Ernährung der pflanzenfressenden Thiere, die ihren Stickstoff dem Pflanzenreiche entnehmen, und auf diese Art den Fleischfressern, denen diese Quelle des Stickstoffs nicht unmittelbar zugänglich ist, als Vermittler dienen, scheint zusammengesetzter zu sein. Zwar ist es durch theoretische Untersuchungen und praktische Erfahrungen, und besonders die Combination beider durch Boussingault, ausgemacht, dass das Nährvermögen der Pflanzen im directen Verhältnisse ihres Stickstoffgehaltes steht; aber die Pflanzen enthalten alle eine grosse Menge stickstofffreier Substanz. Ist diese für die Ernährung der Thiere wesentlich oder nicht? — Alle wesentliche Bestandtheile der Organe in Thieren sind stickstoffhaltig und treten unter der Form der Proteinverbindungen einerseits, des einhgebenden Gewebes andererseits auf. [Die stickstofffreien Bestandtheile sind nie organisirt und entweder, wie z. B. das natürlich bei den Pflanzenfressern besonders reichlich vorkommende Fett, von vorzugsweise formellem und mechanischem Nutzen, oder sie spielen, wie z. B. die Milchsäure, die Rolle der Vermittler und Uebertrager gewisser anderer Stoffe]. An der Bildung der stickstoffhaltigen Thiersubstanzen werden die stickstofffreien Pflan-

zenbestandtheile nur in dem Falle Antheil zu nehmen haben, wenn die stickstoffhaltigen Pflanzenkörper in ihrer Zusammensetzung dergestalt von den Thierstoffen abweichen, dass sie einen Mangel an Kohlenstoff zeigen. Die hier allein in Betracht kommenden Pflanzenbestandtheile sind aber Pflanzeneiweiss, Pflanzenfibrin, Legumin und Pflanzenleim. Was das erstere anlangt, so ist durch MULDER bereits dargethan, dass es eine Proteinverbindung ist. Dasselbe ist für das Pflanzenfibrin, d. h. den in Wasser und Ammoniak unlöslichen Bestandtheil der Getreidesamen durch SCHERER und JONES (deren Resultate nächstens mitgetheilt werden sollen) nachgewiesen worden, und das Legumin der Hülsenfrüchte kommt nach denselben ganz mit dem Käsestoff überein, kann also Pflanzencasein genannt werden. Ueber dieses Pflanzencasein — dessen Aehnlichkeit mit dem Thiercasein schon BRACONNOT deutlich bezeichnet hat, — so wie über die anderen genannten Pflanzenstoffe, theilt LIEBIG folgende Beobachtungen mit:

Man erhält das Pflanzencasein aus Bohnen, Linsen und Erbsen auf folgende Weise: Man übergiesst sie mit warmem Wasser und lässt sie einige Stunden aufquellen und weich werden, bis sie, in einem Porzellanmörser, zu einem Brei zerreibbar geworden sind. Die erhaltene weiche Masse verdünnt man mit dem 5- bis 6fachen Volum Wasser und wirft das Ganze auf ein feines Sieb, wo eine Auflösung von Pflanzencasein, gemengt mit Amylon, durchläuft. Die trübe Flüssigkeit lässt man ein bis zwei Stunden ruhig stehen, wo sich alle Stärke abgesetzt hat. Das Pflanzencasein ist in der Flüssigkeit aufgelöst, die man von der abgelagerten Stärke abgegossen hat, sie ist unklar wie Milch, gelblichweiss; diese Trübung rührt zum Theil von einer eingemengten fett- oder wachsartigen Substanz, zum Theil von einer unaufhörlich fortschreitenden Abscheidung von Pflanzencasein her; die Flüssigkeit wird klarer durch Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak.

Die feinpulverisirten mit kaltem Wasser ausgezogenen Hülsenfrüchte sind ohne Reaction auf Pflanzenfarben, mit Wasser einige Stunden in Berührung, nehmen sie hingegen eine schwach saure Reaction an; von der sich hierbei bildenden Säure rührt die Trübung und anfangende Scheidung des Pflanzencaseins in der Auflösung her, die man aus den aufgequellten Hülsenfrüchten erhalten hat. Diese Auflösung, zum Sieden erhitzt, setzt keine Spur eines Coagulums ab, beim Abdampfen in der Wärme bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Haut, die sich eben so oft erneuert, als man sie hinwegnimmt, ganz wie die Milch. Sie wird durch alle Säuren ohne Ausnahme zum Gerinnen gebracht. Durch Zusatz von Essigsäure wird sie augenblicklich zu einem Brei von feinen Flocken verdickt, die sich in einem Ueberschuss von Essigsäure nicht lösen; durch Weinsäure, Oxalsäure wird in der Flüssigkeit ebenfalls ein Gerinnsel hervorgebracht, das bei einem Ue

berschusse wieder verschwindet. Schwefelsäure und Salpetersäure bewirken in diesen sauren Auflösungen einen neuen Niederschlag. Das Casein in der Milch verhält sich vollkommen gleich dem Pflanzencasein: es gerinnt durch Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure; die letzteren Säuren lösen bei einem Ueberschuss den entstandenen Niederschlag wieder auf, und in diesen Auflösungen wird durch Salzsäure und Schwefelsäure eine neue Fällung hervorgebracht.

Die Niederschläge, welche durch Säuren in der Lösung des Pflanzencaseins entstanden sind, reagiren sauer, es sind Verbindungen des Pflanzencaseins mit diesen Säuren, in ihrem Verhalten völlig gleich mit den entsprechenden Verbindungen des Caseins der Milch. Durch Alkohol tritt wie bei Milch ebenfalls Gerinnen ein.

Ueberlässt man die Auflösung des Pflanzencaseins in dem Zustande, wie sie aus Bohnen, Erbsen und Linsen erhalten wird, sich selbst, so gerinnt sie nach 24 Stunden bei einer Temperatur von 15—20°, es entsteht ein gallertartiger, dem Käse sehr ähnlicher Niederschlag, über welchem eine klare, grüngelb gefärbte Flüssigkeit schwimmt, die eine entschieden saure Reaction besitzt. Man bemerkt hierbei eine schwache Gasentwickelung. Die Säure, die sich hierbei bildet, ist Milchsäure, sie giebt beim Verdampfen, an Zinkoxyd gebunden, Krystalle des charakteristischen schwerlöslichen milchsauren Zinkoxyds. Das Coagulum ist milchsaures Pflanzencasein, es besitzt eine saure Reaction, die durch das längste Waschen mit Wasser oder Alkohol nicht hinweggenommen werden kann.

Das milchsaure Pflanzencasein löst sich leicht in Ammoniak und Alkalien, es giebt an Alkohol und Aether ein grün gefärbtes Fett ab. Wenn es in einer alkalischen Lösung mit einem Ueberschuss von Kali eine Zeitlang im Sieden erhalten wird und man setzt verdünnte Schwefelsäure zu, so entwickelt sich reichlich Schwefelwasserstoffsäure und es bildet sich ein Niederschlag. In seinem Verhalten zu Erd- und Metallsalzen ist das Pflanzencasein völlig gleich dem Casein der Milch.

Eine Auflösung von reinem Thiercasein in Wasser fällt z. B. schwefelsaure Bittererde, essigsauren Kalk oder andere Kalksalze nicht in der Kälte, bei der geringsten Erhitzung aber entsteht augenblicklich eine Gerinnung; die nämlichen Eigenschaften zeigt das Pflanzencasein; die Auflösung des Pflanzencaseins hinterlässt nach dem Eintrocknen und Glühen eine völlig weisse alkalisch reagirende Asche, welche eine reichliche Menge Kali enthält, ein Theil davon an Phosphorsäure gebunden.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Pflanzencaseins sind phosphorsaure Bittererde und Kalk, so wie phosphorsaures Eisenoxyd, die nämlichen also wie in der Thiermilch. Aus schwefelsaurem Pflanzencasein lässt sich durch

Digestion mit kohlensaurem Kalk oder Baryt kein im Wasser für sich lösliches Casein darstellen, weil das Pflanzencasein in einem, wie es scheint, höheren Grade noch, wie das Thiercasein, die Fähigkeit besitzt, sich mit Baryt und Kalk zu unlöslichen Verbindungen zu vereinigen.

Das nach BRACONNOT's Methode dargestellte lösliche Thiercasein enthält immer einen fremden Körper und besitzt diese Eigenschaft in gleichem Grade, seine Auflösungen können mit kohlensaurem Kalk oder Baryt nicht erwärmt werden, ohne zersetzt zu werden, es entstehen im Wasser völlig unlösliche Verbindungen, die an der Luft hart wie Stein werden. Das von BERZELIUS dargestellte Thiercasein enthielt noch 6,5 p. c. fremde Stoffe, phosphorsauren Kalk, Bittererde, Eisen und freien Kalk, so dass man ein lösliches reines Thiercasein, im eigentlichen Sinne, eben so wenig kennt, wie reines von Säuren oder Basen freies Pflanzencasein.

Das Pflanzenfibrin ist ein Hauptbestandtheil der Samen der Getreidearten, vorzüglich des Weizens; es bleibt in Verbindung mit einem andern Körper, dem Pflanzenleim, beim Kneten eines steifen Teiges von Weizenmehl, während man beständig einen dünnen Wasserstrahl auf den Teig fallen lässt, zurück. Pflanzenalbumin und Stärke fliessen mit dem Wasser ab; wenn das Wasser nicht mehr milchig abfliesst, so behält man eine zähe grauweisse, äusserst dehnbare klebrige Masse, welche, wie die Art der Darstellung schon darthut, in kaltem und warmem Wasser unlöslich ist. Der einzige Unterschied des Pflanzenfibrins von Albumin ist nun gerade seine Unlöslichkeit im Wasser.

Das Pflanzenfibrin bleibt rein zurück, wenn man den Kleber von Weizenmehl wiederholt mit Alkohol auskocht, bis dieser beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlässt. Was der Alkohol hier auflöst, ist der sogenannte Pflanzenleim. Nach dem Auskochen mit Alkohol verliert der Kleber aus Weizenmehl völlig seine Klebrigkeit; das Pflanzenfibrin besitzt in diesem Zustande eine grauweisse Farbe und stellt eine elastische, weiche, nicht mehr dehnbare Masse dar, welche noch Spuren von eingemengter Stärke und eine geringe Menge von Getreidehülsen enthält.

Kocht man Mehl mit Wasser zu einem Brei, setzt diesem etwas verdünnte Schwefelsäure zu und erhält das Ganze so lange in einer höheren Temperatur, bis dass es flüssig wie Wasser geworden ist, so bleibt das Pflanzenfibrin in diesem Fall in der Flüssigkeit in Gestalt von grauen, aufgequollenen Flocken schwimmen, die man abfiltrirt, auswäscht und in schwacher Kalilauge löst. Diese Auflösung giebt bei vorsichtiger Neutralisation einen Niederschlag von Pflanzenleim und Pflanzenfibrin, die man durch Auskochen mit Alkohol trennt.

Das Pflanzenalbumin ist aufgelöst in den Pflanzensäften oder auszieh-

bar durch kaltes Wasser aus den Samen der Getreidearten und der öligen Samen. Seine vorzüglichsten Eigenschaften, durch die es sich von dem Pflanzencasein unterscheidet, sind seine Gerinnbarkeit in der Wärme und seine Nichtfällbarkeit durch Essigsäure. In sehr verdünntem Zustande scheidet es sich beim Kochen seiner wässrigen Lösungen nicht ab, allein diese Abscheidung erfolgt beim Abdampfen.

Die öligen Samen enthalten Pflanzencasein und Pflanzenalbumin in verschiedenen Verhältnissen. Ein Gemisch von einer concentrirten Samenmilch mit weingeistfreiem Aether trennt sich in der Ruhe in zwei Schichten, von denen die obere das Oel und die untere wässrige, die im Wasser löslichen Bestandtheile der Samen enthält. Diese wässrige klare Schicht trübt sich beim Sieden, es scheidet sich ein weisses Gerinnsel von Pflanzenalbumin ab, während in der heissen Flüssigkeit das Pflanzencasein gelöst bleibt, was durch Essigsäure daraus fällbar ist. Das Pflanzenalbumin der süssen Mandeln ist ausgezeichnet durch seine leichte Veränderlichkeit und durch seine Eigenschaft die Zersetzung des Amygdalins zu bewirken. Werden von fettem Oele durch Auspressen und Behandlung mit Aether befreite Mandeln mit kaltem Wasser ausgezogen und die erhaltene wässrige Lösung mit Essigsäure versetzt, so scheidet sich das Pflanzencasein ab, während Pflanzenalbumin gelöst bleibt; das letztere hat von ROBIQUET, seiner oben berührten Eigenschaften wegen, einen besondern Namen erhalten.

Werden geschälte süsse Mandeln auf einem Reibeisen zerrieben und mit Wasser einige Minuten aufgekocht, in welchem Fall Zucker, Gummi und der grösste Theil des Caseins gelöst werden, der Rückstand mit Aether von allem fetten Oel vollkommen befreit, so bleibt coagulirtes Pflanzenalbumin, was sich in allen seinen Eigenschaften gegen Alkalien und Säuren, sowie in seiner Zusammensetzung gleich dem coagulirten Eiweiss verhält. Die süssen Mandeln hinterlassen beim Glühen 3,17 p. c. Asche, welche reich an kohlensaurem Kali ist, im Uebrigen enthält sie phosphorsaure Bittererde und Kalk, neben Spuren von Eisen und phosphorsaurem Alkali. Es sind dies die nämlichen Salze, die man in der Milch gefunden hat und kaum kann man einen Zweifel darüber hegen, dass das Kali sich in den Mandeln sowohl, wie in der Milch in Verbindung befand mit dem Casein und Albumin.

Man nimmt gewöhnlich in der Milch das Alkali an Milchsäure gebunden an, allein diese ist bis jetzt in frischer Milch nicht gefunden worden; man weiss, dass sich diese Säure von dem Augenblicke an bildet, wo die Milch den Euter verlässt, dass ihr Gehalt daran immer grösser wird, bis dann zuletzt die Zersetzung der Alkaliverbindung, Gerinnung und Bildung von milchsaurem Casein (Käse) erfolgt. Weizenmehl enthält eine nicht unbeträchtliche Menge Pflanzenalbumin, was sich bei Behandlung desselben mit

kaltem Wasser darin löst, beim Abdampfen dieser Auflösung scheidet es sich in geronnenem Zustande daraus ab.

Ausgepresste Pflanzensäfte jeder Art geben beim Sieden ein mehr oder weniger weisses, graues oder grünes Coagulum von Pflanzenalbumin, dem in den meisten Fällen, was die Farbe schon zeigt, Blattgrün und ein farbloses krystallisirbares Fett oder vielmehr Wachs anhängt. Ganz besonders reich an Pflanzenalbumin ist der Saft von gelben und weissen Rüben, der grünen Erbsenstengel, der Kohlarten, überhaupt aller sogenannten Gemüsepflanzen.

Mit Pflanzenleim hat man den in Alkohol löslichen Bestandtheil des Weizenklebers bezeichnet. Nach dem Verdampfen des Alkohols und Auswaschen des Rückstandes mit heissem Wasser bleibt er als eine sehr weiche, äusserst klebende gelbliche Masse zurück, welche stets eine saure Reaction besitzt. Der Pflanzenleim ist eine Caseinverbindung, er unterscheidet sich von dem Pflanzenfibrin durch seine Löslichkeit in siedendem Alkohol und die Leichtigkeit, mit der er bei gewöhnlicher Temperatur von verdünntem Ammoniak aufgenommen wird. Erhitzt man die gesättigte ammoniakalische Auflösung zum Sieden und setzt derselben tropfenweise Essigsäure zu, so entsteht, noch ehe die Neutralisation erfolgt ist, ein dickes weisses Coagulum, nicht unterscheidbar von gekochtem Käse oder von geronnenem Eiweiss. Dieses Coagulum enthält Ammoniak in chemischer Verbindung, was es durch Auskochen mit Wasser, dem man etwas Essigsäure zusetzt, verliert. Beim Auswaschen mit Wasser und Trocknen an der Luft entweicht ebenfalls alles Ammoniak. Zerreibt man rohen Weizenkleber mit verdünntem Ammoniak, so bleibt Pflanzenfibrin zurück und man erhält eine trübe unklare Lösung von Pflanzenleim, die mit Essigsäure beim Sieden die eben erwähnte geronnene Masse giebt; die letztere zeigte sich bei der Analyse genau wie Albumin zusammengesetzt. Der Pflanzenleim enthält ausserdem eine organische Säure, deren Reindarstellung dem Verf. nicht gelang, und nach Saussure das Mucin, dessen Zusammensetzung keinesfalls sehr verschieden sein kann von der des Pflanzenfibrins.

Es ist also erwiesen, dass den Thieren Faserstoff, Eiweiss und Käsestoff bereits im Wesentlichen fertig durch die Pflanzen dargeboten werden. Diese Aehnlichkeit beider Stoffklassen erstreckt sich auch auf die Form. Frisch gefälltes Pflanzeneiweiss ist dem thierischen, wie es sich aus verdünnten wässrigen Lösungen absetzt, ganz gleich. — Eine Emulsion aus ölreichen Samen ist der Thiermilch ganz ähnlich (nur enthält sie mehr Eiweiss oder Zieger). Sie enthält Fett, entsprechend der Butter, sie enthält Zucker, Casein und Albumin, die letzteren offenbar an Alkali gebunden. Beim Erhitzen gerinnt das Albumin und begiebt sich mit dem Oel auf die Oberfläche der Flüssigkeit; die letztere, von der geronnenen Masse befreit, wird in 24

Stunden sauer, sie setzt ein blendend weisses Coagulum von Käse ab, und in der Flüssigkeit befindet sich Milchsäure. Milchsaures Pflanzencasein, welches mehrere Tage lang mit einer Auflösung von reinem krystallisirten Rohrzucker in gelinder Wärme stehen gelassen wurde, bewirkte die völlige Verwandlung des Zuckers in Essigsäure, Milchsäure und einen dem arabischen Gummi ähnlichen Körper, ganz so wie dies durch gewöhnlichen thierischen Käse geschieht. Das Casein aus süssen Mandeln, giebt, wie das aus den Samen der Leguminosen, beim anhaltenden gelinden Erhitzen in Kalilauge eine beträchtliche Menge Schwefelkalium; Säuren bewirken alsdann in dieser Lösung einen Niederschlag von Protein unter reichlicher Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Pflanzenfibrin, -Albumin und -Casein lösen sich, in erwärmter concentrirter Salzsäure mit der nämlichen lila- oder violettblauen Farbe auf, wie die entsprechenden Thiersubstanzen; beim Erhitzen für sich geben sie die nämlichen schwefelhaltigen Produkte mit demselben stinkenden ammoniakalischen Horngeruch. Im feuchten Zustande sich selbst überlassen, gehen sie in stinkende Fäulniss über; nur die Produkte der Fäulniss des Klebers, des Pflanzenfibrins sind einigermaassen bekannt, sie sind denen des Käse insofern unähnlich, als die Veränderung, wie beim Fleische, mit einer Gasentwickelung beginnt; dies ist beim Käse nicht der Fall, allein die nicht flüchtigen Produkte, die sich hierbei erzeugen, sind denen des Käse völlig gleich; sie riechen und schmecken wie die butterfreien Käse und man kann daraus eine eben so grosse Menge des in feinen perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirenden Aposepedins gewinnen, als wie aus dem Käse.

Das Pflanzencasein besitzt in hohem Grade die Fähigkeit, Zucker in Gährung zu versetzen, wenn es, sich selbst überlassen, angefangen hat, in Fäulniss überzugehen; in völliger Fäulniss begriffen, ist es unmöglich, das Pflanzencasein von gewöhnlichem Käse zu unterscheiden und faulendes Pflanzenalbumin entwickelt, wie ein faulendes Thierei, eine reichliche Menge Schwefelwasserstoff; es ist nicht unwahrscheinlich, dass Traubensaft, so wie andere Pflanzensäfte, die beim Kochen und Abdampfen nur geringe Mengen coagulirtes Albumin absetzen, Casein in gelöstem Zustande enthalten; es ist bekanntlich in Weinsäure ausserordentlich löslich und der Gegenwart dieser Säure mag es zuzuschreiben sein, dass es das Zerfallen des Zuckers in Kohlensäure und Alkohol und nicht in Milchsäure und Schleim bewirkt, so wie diess der Fall ist bei dem gewöhnlichen Käse und bei frischem milchsaurem Casein. Die Fähigkeit, Gährung in Zuckerlösungen hervorzubringen, gehört aber bekanntlich nicht ausschliesslich einem Körper an; so lässt sich denn auch das Pflanzencasein nicht als Grundstoff der Hefe bezeichnen, allein, wie bemerkt, gerinnt der Traubensaft beim Sieden nicht und seine Eigen-

schaft von selbst bei Zutritt der Luft, auch nach dem Sieden, wieder in Gährung überzugehen, scheint zu zeigen, dass der darin gelöste Körper kein Pflanzenalbumin ist, was seine Eigenschaften bekanntlich beim Sieden ändert, auch wenn es in sehr verdünnten Auflösungen erhitzt wird, wo es sich als Coagulum nicht abscheiden kann.

Das leimgebende Gewebe ist vielleicht der einzige Thierstoff, der in der Zusammensetzung von den stickstoffigen Pflanzenkörpern beträchtlich abweicht, doch ist diese Abweichung nicht so gross, dass sie nicht durch eine sehr einfache Metamorphose erzeugt werden könnte *. *(Ann. der Ch. u. Pharm. XXXIX. p.* 129--160.

Untersuchungen über die Milch, von Chevallier und Henry.

Die bei den folgenden Milchanalysen befolgte Methode bestand in der Regel darin, dass man die frisch gemolkene und mit dem unten zu beschreibenden Galactometer geprüfte, Milch bis zum anfangenden Sieden erhitzte, dann mit ihrem gleichen Gewicht vorher mit 2 Th. W. verdünnter Essigs. versetzte, den Käse absetzen liess, auf einem gewaschnen Filter sammelte, gehörig auswusch und abtropfen liess, dann das Serum auf $\frac{2}{3}$ abdampfte, die sich noch ausscheidenden Flocken (Schuebler's Zieger, nach neuern Ansichten wohl Eiweiss) abschied, und nun vorsichtig vollends abdampfte, wobei Milchzucker mit den Salzen zurückblieb. Aus dem Coagulum wurde durch heissen Aether die Butter ausgezogen. In einem besondern Calcinationsversuche wurde der Gehalt des Käsestoffs an Salzen bestimmt, die aus phosphors. Kalk und Magnesie, phosphors. Natron, Chlorkalium, Spuren von schwefels. Kali und Eisen bestanden.

[Diese Methode weicht von der Peligot'schen ab; Le Canu hält beide für nicht gut. Der Peligot'schen wird besonders die Schwierigkeit und Langwierigkeit der Milchabdampfung vorgeworfen, beiden die Veränderung des Käsestoffs durch die Hitze und die Unmöglichkeit, ihn, selbst durch reinen Aether, vollständig zu erschöpfen. Die vorliegende Methode gebe insbesondere den Käsestoff zu niedrig an, da die Essigs. den damit verbundenen phosphors. Kalk abscheide und ins Serum überführe; worin auch der Unter-

---

* Die im Obigen enthaltene Grundansicht, dass der thierische Organismus nicht die Fähigkeit habe, sich seine Bestandtheile aus den Elementen zu bilden, sondern dass er sie bereits fast fertig empfange, bildet auch die Grundlage des an eignen Beobachtungen sehr reichen und gründlichen „Lehrbuchs der physiologischen Chemie, von Dr. Lehmann," dessen 1r Band vor Kurzem in Leipzig bei Engelmann erschienen ist. Wir werden Einzelnes daraus im Verfolg mittheilen. D. Red.

schied der durch Essig bereiteten Molken von den durch Lab bereiteten liege. Man müsse daher eigentlich den Rückstand von Abdampfung des Serums mit kochendem Alkohol von 22° behandeln, um die phosphors. Erdsalze ungelöst zu lassen und ihre Menge zu bestimmen. Besser ist es, von vorn herein die Milch nicht durch Essig, sondern durch Alkohol zu coaguliren, das Coagulum mit Alkohol von 22° zu waschen, zu trocknen und zu wiegen, dann zu pulverisiren und mit kochendem Aether zu erschöpfen, um die Butter auszuziehen; das Serum mit den Waschflüssigkeiten vereinigt wird abgedampft, der Rückstand gewogen und durch Calcination die Salze bestimmt; der Unterschied ist Milchzucker. Auf diese Art erhielt Le Canu aus 1000 Th. pariser Kuhmilch 868 Wasser, 36 Butter, 56 Käse mit Erdsalzen, 40 Milchzucker, Extractivstoff und lösliche Salze. *J. de Ph.* 1839. *p.* 201—205.]

Nach dieser Methode erhielten die Verf. im Mittel von vielen Analysen folgende, für gesunde Milch geltende Resultate:

	Kuhmilch.	Eselsm.	Frauenm.	Ziegenm.	Schafm.
Trockner Käse	4,48	1,82	1,52	4,02	4,50
Butter	3,13	0,11	3,55	3,32	4,20
Trockn. Milchz.	4,77	6,08	6,50	5,28	5,00
Salze	0,60	0,34	0,45	0,58	0,68
Wasser.	87,02	91,65	87,95	86,80	85,62
	100,00	100,00	100,09	100,00	100,00

Die Kuhmilch kam aus dem durch musterhafte Einrichtung und vorzügliche Behandlung des Viehes berühmten Etablissmeent *(Vacherie)* des Hrn. Poinsot zu Paris. In den sehr reinlich gehaltenen Ställen hat jede Kuh einen Luftraum von 58 cub.′; Stallfütterung ist natürlich das ganze Jahr hindurch eingeführt und die Kühe erhalten im November — April täglich 6 Kil. Kleie, 17—18 Kil. Runkelrüben, 6 Kil. Heu, 6 Kil. Stroh, im Mai — October 6 Kil. Kleie, 6 Kil. Stroh und 45 — 50 Kil. Grünfutter, sie saufen dabei 2½—3 Eimer Wasser. Während der Winterfütterung giebt die Kuh täglich im Durchschnitt 8 Litres Milch; bei Beginn der Grünfütterung vermindert sich erst der Ertrag etwas, dann steigt er allmählig auf 10 Litres, dies dauert einen Monat, dann vermindert sich die Milch und die Kühe verlangen nach dem Stier. Während des Tragens ist der Ertrag natürlich unbedeutend; gleich nach dem Kalben erreicht die Milchmenge 14—18 Litres, sinkt aber nach 3—4 Monaten auf 8—10 Litres wieder zurück. Dieser Verlauf wird 3—4 Jahre inne gehalten, dann werden die Kühe fett und geben weniger Milch. — Die untersuchte Ziegenmilch war am 10. Tage nach dem Werfen gemolken und hatte ein spec. Gew. von 1,036. Da bei der Ziege eine reine Stallfütterung nicht durchführbar ist, so ist auch ihre Nahrung weniger bestimmt, im Winter aber trocken, im Sommer grün; die Ziege

giebt bei gehöriger Freiheit länger und mehr Milch (3—4 Litres per Tag); man muss ihr das Junge lassen, bis die Milch gut ist. — Die Eselinnen erhalten bei Herrn Poinsot im Winter täglich 6 Kil. Luzerne, 6 Kil. Stroh, 5 Kil. Runkelrüben oder Mohrrüben, 1 Kil. Kleie, im Sommer 6 Kil. Stroh, 1 Kil. Kleie, 20 Kil. Grünfutter. Da man der Eselinn ihr Junges nicht nehmen darf, und sie stets für dasselbe Milch zurückhält, kann man die Milchmenge nicht genau bestimmen.

Man erhielt ferner aus Milch von Kühen, die gefüttert waren

	mit Mohrrüben	mit Runkelrüben
Käse	4,20	3,75
Butter	3,08	2,75
Milchzucker	5,30	5,95
Salze	0,75	0,68
Wasser	86,67	86,87
	100,00	100,00

In Bezug auf Eselsmilch fanden die Angaben von Péligot ihre Bestätigung; die Fütterung mit Runkelrüben und Mohrrüben giebt die nährendste Milch.

Indessen ergiebt die Praxis im Allgemeinen, dass ein kleiner Wechsel der Nahrungsmittel vortheilhafter ist, als gänzliche Einförmigkeit.

Die Milch sehr ermüdeter (absichtlich zu langem Laufen angetriebener) Eselinnen enthielt 7,76 p. c. feste Theile und darunter 1,12 Käse, 0,13 Butter, 5,9 Milchzucker. Ermüdete und kranke Kühe geben weniger Milch, aber concentrirtere, besonders an Butter reichere.

Die Thiere haben ebenfalls ihr *Colostrum (Mouille)*; es ist gelblich, reagirt säuerlich, ist zähe, von fadem, zuweilen etwas bitterlichem Geschmack, coagulirt in der Hitze von selbst und giebt ein eiweissartiges Coagulum. Es ist sehr reich an festen Bestandtheilen. Man erhielt aus dem Colostrum von

	Kühen	Eselinnen	Ziegen
Käse	15,07	11,60	24,50
Schleim	2,60	0,70	3,00
Milchzucker	Spuren	4,30	3,20
Butter	2,60	0,56	5,20
Wasser	80,33	82,84	64,10
	100,00	100,00	100,00

Bei den Kühen ist meist nach 5—7 Tagen die Milch schon so weit verändert, dass man sie kochen kann.

Ueber den Uebergang gewisser Substanzen in die Milch haben die Verf. an Eselinnen Versuche angestellt. Die geprüften Substanzen wurden dem Kochsalz beigemischt, was diese Thiere gern fressen. Es gingen in die

Milch über: Kochsalz, doppeltkohlens. Natron, schwefels. Natron (wenig), Jodkalium (wenig), Eisenoxydhydrat, Zinkoxyd, bas. salpeters. Wismuthoxyd; es gingen nicht in die Milch über: schwefels. Chinin, Salpeter, Schwefelkalium und Schwefelnatrium, Quecksilbersalze. Im Allgemeinen verminderte sich die Milch der Thiere während sie medicinirten, wurde ärmer an Käse und reicher an Butter und färbte sich beim Erhitzen gelb.

Dass die frische Milch der Kühe, Ziegen und Eselinnen oft sauer reagirt, davon haben sich die Verf. wiederholt im Stalle selbst überzeugt. Sauer reagirende Milch hält sich nicht so lange, als neutrale oder alkalische. — Ist die Milch in Folge von Krankheit oder durch Beimischung von Colostrum mit Schleim gemengt, so wird sie durch Ammoniakzusatz zähe.

Die Verf. haben sich auch mit Construction eines zu schneller Nachweisung von Milchverfälschungen u. s. w. geeigneten Galactometers beschäftigt. Das Galactometer von Cadet de Veaux ist ein Aräometer, welches höchstens abgerahmte und verdünnte Milch von reiner zu unterscheiden vermag. Das Instrument von Jones besteht aus mehreren vertikalen graduirten Röhren, die man mit Milch füllt und dann die Höhe der sich bei gleicher Temp. absondernden Rahmschicht vergleicht. Ein ähnlicher Apparat ist auf Veranlassung der Verf. durch Dinocourt in Paris ausgeführt, und das in der Schweiz übliche Galactometer von Neander beruht auf denselben Grundsätzen. Diese Instrumente können indessen keine exacten Resultate geben, denn auf die Höhe der Rahmschicht hat die Temp. und die seit der Absonderung verflossene Zeit viel Einfluss, auch ist die bis zu vollständiger Absonderung des Rahms verfliessende Zeit sehr verschieden. In jedem Falle ist eine aräometrische Prüfung mit folgender summarischer Analyse zuverlässiger. Dinocourt hat ein sehr gutes Aräometer für Milchprüfungen angegeben. Es hat eine sehr weite Kugel und eine dünne Röhre. Der Punkt, bis zu welchem das Instrument in destill. W. einsinkt, ist $= 0$; unterhalb sind drei Hauptabtheilungen und in jeder 20 Unterabtheilungen aufgetragen. Reine Kuhmilch zeigt danach stets $4\frac{12}{20}$ bis $4\frac{16}{20}$; abgerahmte $5\frac{4}{20}$ bis $5\frac{6}{20}$; durch Verdünnung mit $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$ Wasser sinkt das Instr. auf $3\frac{10}{20}$, $3\frac{6}{20}$, $3\frac{7}{20}$; abgerahmte Milch kommt durch Zusatz von $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{7}$ Wasser auf den Normalgrad, aber sie enthält natürlich weniger Butter. Colostrum zeigt $7\frac{16}{20}$. Zeigt also die Milch mehr als den Normalgrad, so enthält sie, wenn sie zugleich zähe ist, Colostrum; ist sie dünnflüssig, so ist sie abgerahmt; Milch die weniger als den Normalgrad zeigt, ist entweder verdünnt oder rührt, wenn sie butterreich ist, von einem kranken Thiere her. Eselsmilch zeigt fast ganz dieselben Verhältnisse, Vermischung mit Kuhmilch ist an der vermehrten Buttermenge zu erkennen. — Die in Paris käufliche Milch ist in der Regel eine mit $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Wasser verdünnte abgerahmte Milch.

Enthält das zur Verdünnung angewendete Wasser Eiweiss, oder Stärke, (Mehl, Reiswasser u. s. w.) so ist dies leicht nachzuweisen, andere Zusätze werden nicht leicht vorkommen, da sie schon durch den Geschmack sich zu erkennen geben. Zusatz von etwas doppeltkohlens. Natron, um das Umschlagen der Milch zu verhindern, ist kaum verwerflich.

Die Verf. schlagen nun zu Milchprüfungen die gleichzeitige Anwendung eines Aräometers und einer graduirten Röhre zu Messung des abgesonderten Rahmes vor. Letztere hat 100 gleiche Grade, die Scala des Aräometers aber 10 ungleiche Grade; die Räume von 6—8 (auf der einen) von 6—7 und 7—8 (auf der andern Seite) und von 4—5 sind gelb, grün, braun gefärbt und deuten die Grenze für reine Kuhmilch, Eselsmilch und Ziegenmilch an; der unterste Raum, 9—10, ist blau gefärbt und bedeutet abgerahmte Milch, die oberen Grade 1—3 zeigen eine nach oben blasser werdende blaue Farbe in 3 Abstufungen, welche Wasserzusatz ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$) bedeuten. Was die Rahmmenge betrifft, so giebt reine Kuhmilch in 12 St. 10—12 Grad Rahm, die in 24 St. auf 9—10° vermindert sind. Eselsmilch zeigt nach 12 Stunden noch gar keine Rahmabsonderung. (*Journ. de Chim. médic.* 1839. *Avr. p.* 145—163; *Mai p.* 193—223.)

Ueber die Milch der von der sogenannten *Cocote* ergriffenen Kühe.

Im Winter 1838—1839 herrschte in Paris und der Umgegend eine vorzüglich das Euter befallende epidemische Rindviehkrankheit. Man hat sich viel mit der Qualität der in dieser Krankheit abgesonderten Milch beschäftigt. — Guibourt fand keine grosse Verschiedenheit der Milch an derselben Kuh während und nach der Krankheit; er fand nämlich

	während der Kr.	nach der Kr.
Käse	5,79	5,19
Milchz. u. Salze	3,76	3,86
Butter	3,71	3,45
Wasser	86,74	87,49
	100,00	100,00

Indessen stimmen doch alle Beobachter darin überein, dass sich die kranke Milch durch eine gewisse Zähigkeit unterschieden habe und auch darin dem Colostrum ähnlich gewesen sei, dass sie sich durch Ammoniak verdickte (Donné, Robiquet, Lassaigne); Donné versichert ausserdem, dass die mikroskopische Untersuchung in dieser Milch Schleimkügelchen und die conglomerirten Kügelchen des Colostrums nachgewiesen habe. Lassaigne hat einmal die Abscheidung fester Massen von coagulirtem Eiweiss und Fa-

serstoff beobachtet. In der Regel bildeten sich bald nach dem Melken freiwillig Coagula. Zuweilen (wie besonders in dem Versuche von ROBIQUET) coagulirte die kranke Milch beim Erhitzen, doch war dieses Zeichen keinesweges constant. Uebler Geruch wurde nur hier und da beobachtet. Nicht selten war die Milch gefärbt durch Blut, womit auch die Bildung eines gefärbten Absatzes übereinkommt. Die alkalische Reaction ist dieser Milch constant eigen, und wird also besonders von LASSAIGNE, der mit PELIGOT der frischen, guten Milch saure Reaction zuschreibt, für characteristisch gehalten. Indessen findet man die beste frische Milch mindestens eben so häufig alkalisch. — Das Serum enthielt nach einem Versuche von ROBIQUET keine phosphorsauren Salze, aber viel Chlorkalium, dagegen enthielt das Coagulum etwa 1 p. c. phosphors. Magnesia und Eisenoxyd. Der Buttergehalt betrug 12 p. c. des ganzen Coagulums. Das Coagulum selbst etwas über 4 p. c. der ganzen Milch. *(J de Ph.* 1839. *p.* 301—318.*)*

Ueber den Gehalt der Wachsarten an Cerainsäure, von R. BRANDES.

Mit Bezug auf die bekannte Abhandlung von HESS über die chemische Constitution des Wachses stellte der Verf. folgende Versuche an.

1) 1 Unze gelbes Bienenwachs wurde mit einer verdünnten Auflösung von Aetzkali in Weingeist von 50$\frac{0}{0}$ so oft behandelt, bis diese nichts mehr aufnahm. Die Wachsmasse wurde darauf mit Wasser ausgekocht. Von den spiritnösen Auflösungen wurde der Weingeist abdestillirt, und der ausgeschiedene Rückstand mit Wasser gekocht, wodurch eine Auflösung entstand, die heiss filtrirt und durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt wurde; man erhielt auf diese Weise eine geringe Menge Cerainsäure, mit der balsamartigen Materie des Wachses verunreinigt, die kaum 15—20 Gran betragen mochte.

2) Auf dieselbe Weise wurde eine Unze gebleichtes Bienenwachs behandelt. Es gab wesentlich dieselben Resultate, nur dass die so erhaltene Wachssäure reiner war und nahe an 30 Gran betrug.

3) Eine Unze weisses japanisches Wachs wurde, um das Verhalten dieses Pflanzenwachses vergleichend zu prüfen, ebenfalls mit einer verdünnten spirituösen Auflösung von kaustischem Kali in der Wärme behandelt. Bei längerer Behandlung mit einer hinreichenden Quantität Kali wurde dieses Wachs völlig aufgelöst. Von der spirituösen Lösung wurde der Spiritus abdestillirt, worauf der Rückstand beim Erkalten erstarrte. Dieser wurde nun mit kochendem Wasser behandelt, worin er sogleich sich auflöste, da das cerainsaure Kali in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist, und

die noch heisse Lösung mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, wodurch die Wachssäure niederfiel, aber mit etwas derselben balsamischen Materie verunreinigt. Diese Substanz kann von der Wachssäure durch nochmaliges Auflösen in Alkohol, Erkaltenlassen der Lösung, und Sammeln der in kaltem Alkohol unlöslichen oder wenigstens schwerlöslichen Wachssäure, getrennt werden, wo sich dann die balsamartige Materie in den abfiltrirten Flüssigkeiten befindet und durch Abdestilliren des Spiritus für sich erhalten werden kann, zugleich mit einer geringen Menge Wachssäure. Die von der Behandlung mit Kali erhaltenen Rückstände des weissen und gelben Bienenwachses unterscheiden sich wesentlich von der Wachssäure. Diese letzte ist im getrockneten Zustande weiss, leicht, pulverig-körnig, fast zerreiblich, indem sie fast gar nicht zwischen den Fingern sich zusammenkneten lässt.

Die vorstehenden Versuche bestätigen sonach den grossen Unterschied zwischen dem Bienenwachse und dem Japanwachse. Letztes löst sich in einer Auflösung von Kali vollständig, erstes giebt nur eine Spur davon ab. Das Japanwachs besteht ganz aus Cerainsäure, das Bienenwachs enthält nur eine Spur derselben.

Es lässt sich ferner daraus folgern, dass bei dem Bleichen des gelben Wachses die Wachssubstanz selbst keine wesentliche Veränderung erleidet, sondern diese auf den Farbestoff des Wachses, die balsamartige Materie beschränkt ist; und dass wenn ein Theil Wachs hierbei oxydirt werden sollte, dieser wenigstens sehr unbedeutend ist. Ohnerachtet der langdauernden und günstigen Umstände, welche das Bleichen des Wachses einer Oxydation mittelst des Sauerstoffs der Luft darbietet, ist die Anziehung beider Körper in diesem Falle zu schwach, um eine Verbindung zu bewerkstelligen. Nichts desto weniger sehen wir, dass dieser Process der Oxydation der Wachsmaterie in der Natur vor sich geht, und in mehren lebenden Pflanzen. Das Japanwachs ist ein Beweis davon.

Endlich dürfte noch bemerkt werden, dass der Unterschied in dem Verhalten beider Wachsarten gegen eine Kalilösung in Weingeist wohl geeignet ist, um zu prüfen, ob gebleichtes Wachs mit Japanwachs vermengt oder verunreinigt ist, da das gebleichte Bienenwachs nur Spuren an dieses Auflösungsmittel abtritt, das japanische Wachs aber ganz davon aufgelöst wird. Aus der Menge des Niederschlages, welchen man aus dieser Auflösung, durch Zersetzen derselben, an Wachssäure erhält, wird man leicht den in dem geprüften Wachse befindlichen Gehalt an japanischem Wachse ermessen können, da das reine gebleichte weisse Wachs unter diesen Umständen nur 4 bis 5 Procent verlieren würde. *(Arch. d. Pharm. XXVII. p. 288—292.)*

Kleinere Mittheilungen.

Lungenexhalation und Schweiss der Kühe. Henry und Chevallier sammelten die Exhalationen an den Ventilationsöffnungen der Ställe in Gefässen. Sie erhielten eine klare, wässrige, nach Kuhstall riechende Flüssigkeit. Bei Behandlung mit Zinkoxydhydrat erhielt man unter Ammoniakentwickelung milchs. Zinkoxyd, Schwefels. entwickelte Kohlensäure und nach gehöriger Concentration erhielt man durch Salzs. Spuren essigs. Dämpfe und Flocken von Hippursäure (?). Es waren also im W. ausser einer moschusartig riechenden flüchtigen Substanz milchs., kohlens., essigs. und hippurs. Ammoniak gelöst. — Der Schweiss wurde durch Alkohol und Wasser aus den Haaren ausgezogen; man fand darin: ein Fett, eine dunkelgefärbte harzige Substanz, eine bittere, in W. lösliche Substanz, einen gelben, in W. und Alkohol löslichen Farbestoff, kohlens. und hippurs. Natron. *(Journ. de Ch. méd.* 1839. *Mai, p.* 217—219.)

— Plakodin, ein neuer Kies, von *Demselben.* — Nachträgliche Bemerkungen über die Zusammensetzung des Humboldtits, von *C. Rammelsberg.* — Vulkanische Erscheinungen im südlichen Abessynien. — Beiträge zur Meteorologie, von *N. Graeger.*

Joh. Ambr. Barth
in Leipzig.

Bei C. G. Lüderitz in Berlin, ist so eben erschienen, und in allen Buchhandlungen zu haben:

Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie,

von

Dr. *C. F. Rammelsberg.*

2 Thle. gr. 8. geh. 4 Thlr.

Schon längst erschien es als ein dringendes Bedürfniss, eine möglichst vollständige Sammlung aller Thatsachen zu besitzen, welche die Kenntniss der chemischen Natur der Mineralkörper betreffen, um so mehr, als diese Seite der Charakteristik in mineralogischen Lehrbüchern nur fragmentarisch gegeben zu werden pflegt. Der Verfasser hat sich in dem angezeigten Werke bemüht, diesem Mangel abzuhelfen, indem er die Thatsachen in möglichster Vollständigkeit und mit genauer Angabe der Quellen wiedergab, und durch die gewählte Form eines Wörterbuchs das Ganze für den Gebrauch passend zu ordnen suchte. Demgemäss stellt die chemische Monographie jedes Minerals folgende Abschnitte dar: 1) Sein Verhalten auf trocknem Wege; 2) dasselbe auf nassem Wege; 3) die Geschichte der Untersuchung nebst den literarischen Nachweisen; 4) die Resultate möglichst vieler Analysen und endlich 5) die aus den Versuchen abgeleiteten theoretischen Folgerungen, od. die Darstellung der Constitution des Minerals, ein Abschnitt, welcher Gelegenheit gab, nicht wenige Irrthümer in den bisherigen Formeln und Rechnungen zu berichtigen, insofern der Verfasser beide in allen Fällen revidirte.

So eben ist erschienen und durch alle Buchhandlungen zu erhalten:

Beleuchtung der Verhältnisse der Teutschen Apotheken zum Staate, zur Gesetzgebung und zum Arzte.

Gelegentlich des Entwurfs einer neuen Medicinalordnung für Baden, unter Mitwirkung des Ausschusses des badischen Apothekervereins, im Auftrage der Plenarversammlung des Vereins

verfasst

von

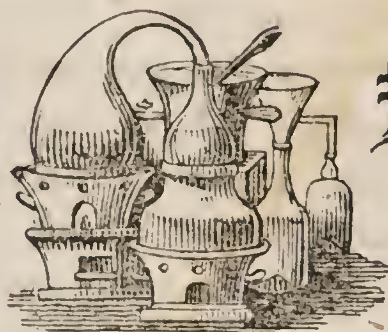
Dr. *J. M. A. Probst,*

Grossherzogl. bad. General-Apotheken-Visitator, Professor der Pharmacie an der Universität Heidelberg.

gr. 8. Heidelberg, 1841. Akademische Buchhandlung von *J. C. B. Mohr.*
$9\frac{1}{4}$ Bogen. Preis geh. 12 gGr. oder 48 Kr.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



27. Novbr. 1841. №. 53.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Untersuchungen über das Gehirn, von E. Frémy.

Durch vorläufige Mittheilungen ist bereits bekannt, dass der Verf. bei seinen Untersuchungen über die Gehirnsubstanz zu ganz anderen Resultaten gekommen ist als Couerbe, dessen Gehirnfette er für Gemenge von fetten Säuren und seifenartigen Verbindungen erklärt. Die Gehirnmasse besteht aus 88 p. c. Wasser, 7 p. c. einer eiweissartigen, in Alkohol, Aether und Wasser unlöslichen, vom Verf. nicht weiter untersuchten Substanz, die als Hirnalbumin bekannt genug ist und 5 p. c. einer eigenthümlichen fetten Substanz, die der eigentliche Gegenstand dieser Abhandlung ist, und in welcher sich findet: eine weisse fette Säure, Cerebrinsäure; Cholesterin; eine eigenthümliche fette Säure, Oelphosphorsäure; Spuren von Olein, Margarin und bekannten fetten Säuren. Die Cerebrinsäure ist häufig mit Natron oder phosphors. Kalk, die Oelphosphors. in der Regel mit Natron verbunden. Um diese Fette aus der Gehirnmasse auszuziehen, zerschneidet man das Gehirn in kleine Stückchen, behandelt es wiederholt mit siedendem Alkohol und lässt es dann damit mehrere Tage stehen, um es grösstentheils zu entwässern. Dann presst man aus, zerreibt schnell in einem Mörser und behandelt sogleich mit Aether, zuerst kalt, dann heiss. Die äth. Auszüge werden destillirt und hinterlassen ein Aetherextract, welches fast alle genannten Stoffe (nach Couerbe die 4 Fette desselben) enthielt. Der Alkohol lässt beim Erkalten ein weisses phosphorhaltiges Fett fallen, reagirt schwach sauer von freier Phosphorsäure und hält dann nur noch Fettspuren zurück.

C e r e b r i n s ä u r e *(acide cérébrique).* VAUQUELIN kannte diese Säure im unreinen Zustande, indem er den aus dem Alkohol beim Erkalten niederfallenden Absatz schon für rein hielt. COUERBE's Cerebrot ist schon reiner. Um sie rein zu erhalten löst man das Aetherextract wieder in vielem Aether auf, wobei eine weisse Substanz sich abscheidet, die man durch Decantation trennt, und welche an der Luft schnell wachsartig und fett wird. Diese Masse, welche ausser Cerebrins. noch phosphors. Kalk oder Natron, oelphosphors. Kalk oder Natron und Eiweiss enthält, wird in kochendem, mit etwas Schwefels. versetzten, Alkohol wieder aufgelöst; aus der filtrirten Lösung setzen sich Cerebrins. und Oelphosphors. beim Erkalten ab; durch kalten Aether löst man die letztere auf und reinigt dann die Cerebrins. durch öfteres Umkrystallisiren aus kochendem Aether.

Sie bildet dann weisse, krystallinische, in kaltem Aether gar nicht, in heissem Aether besser, in kochendem Alkohol sehr gut lösliche, in Wasser wie Stärke aufquellende Körner, welche bei einer Temp., die der Zersetzungstemperatur sehr nahe liegt, schmelzen, unter charakteristischem Geruch und Hinterlassung einer deutlich sauer reagirenden, schwer verbrennlichen Kohle verbrennen, durch Schwefels. geschwärzt, durch Salpeters. nur langsam zersetzt werden. Mit Salpeter und kohlens. Kali verbrennt giebt sie kein schwefels. Kali, wohl aber phosphors. Kali in bestimmbarer Menge; mit Kali erhitzt entwickelt sie Ammoniak. Nach einer Analyse enthält sie 66,7 C, 10,6 H, 2,3 N, 0,9 P, 19,5 O.

Die Cerebrinsäure verbindet sich mit allen Basen und steht, bis auf ihren Schmelzpunkt und ihr Verhalten zu Wasser, den Fettsäuren am nächsten. In verdünnten Lösungen der Alkalien löst sie sich nicht auf, wohl aber bilden sich Salze durch Zusammenbringen der alkoholischen Lösung der Säure mit Alkalien; die Salze sind fast unlöslich in Alkohol. Die Erde verbindet sich direct mit der Säure und nehmen ihr die Eigenschaft, in W. aufzuquellen und Emulsion zu bilden. — Zu Darstellung des Barytsalzes wurde die S. erst durch Kochen mit W. in Hydrat verwandelt, dieses dann mit Barytwasser unter Ausschluss von Kohlens. längere Zeit gekocht. Es schlug sich ein weisses Pulver nieder, welches im trocknen Zustande 7,8 p. c. Baryt enthielt.

O e l p h o s p h o r s ä u r e *(acide oléophosphorique).* Bei der Behandlung des Aetherextractes mit Aether geht der grösste Theil der Oelphosphors., oft mit Natron verbunden, in Auflösung. Man verdampft, behandelt den Rückstand mit einer verdünnten Säure und dann mit kochendem Alkohol, welcher beim Erkalten die Säure fallen lässt, die man durch absoluten Alkohol von Olein und durch Waschen mit Alkohol und Aether von Cholesterin zu

befreien sucht. Es ist indessen nicht möglich, die letzten Spuren von Cholesterin und von Cerebrinsäure zu entfernen.

Die Oelphosphors. ist eine zähe, gelbliche, in W. unlösliche, in kochendem Wasser etwas aufquellende, in kaltem Alkohol nicht, in heissem Alkohol leicht, auch in Aether lösliche Substanz, die sich mit Alkalien sogleich zu seifenartigen Massen vereinigt, mit anderen Basen unlösliche Verbindungen giebt und beim Verbrennen eine phosphorsäurehaltige Kohle hinterlässt. — Durch längeres Kochen mit Alkohol oder Wasser zersetzt sich die Oelphosphorsäure in reines Olein und Phosphorsäure, welche in Auflösung geht; diese Zersetzung wird durch Anwesenheit freier Säuren sehr beschleunigt. Dieses Verhalten erklärt die über Consistenz und Phosphorgehalt des flüssigen Gehirnfettes so verschiedenen Resultate. Dass die Oelphosphors. demnach kein blosses Gemenge von Olein und Phosphors. ist, geht schon daraus hervor, dass vor dem Kochen mit W. oder Alkohol absoluter kalter Alkohol gar nichts von ihr auflöst. — Eine ähnliche Zersetzung der Oelphosphors. scheint schon durch den Contact mit faulenden animalischen Stoffen bewirkt zu werden, daher Gehirnmasse, welche zu faulen beginnt, wenig Oelphosphors., aber Olein und freie Phosphors. enthält. Die auch von Couerbe bemerkte Beweglichkeit in den Elementen der Gehirnfette findet hierin ihre Erklärung und es ist wohl keine Frage, dass dieses Verhalten der Oelphosphorsäure von nicht geringer physiologischer Bedeutung ist.

Dass die Analyse der Oelphosphors. nur schwer zu bestimmten Resultaten führen kann, ist aus dem Vorhergehenden klar. Durch rauchende Salpeters. wird sie in Phosphors. und eine fette Säure verwandelt. Der auf diese Art bestimmte Phosphorgehalt betrug 1,9 — 2,0 p. c. Alkalien im Ueberschuss gaben mit der Oelphosphors. phosphorsaure, oelsaure Salze und Glycerin. Durch Einwirkung von Phosphors. auf Olein eine Oelphosphors. künstlich darzustellen, gelang nicht. — Die Cerebrinsäure erleidet keine ähnliche Zersetzung durch W. und Alkohol. Interessant ist es, dass bereits Chevreul vermuthete, das Gehirnfett möge eine Verbindung von Olein und Phosphors. sein.

Das Olein, welches, jedenfalls in Folge der Zersetzung von Oelphosphors., zuweilen frei im Gehirn vorkommt, stimmt vollkommen überein mit dem absichtlich aus Oelphosphors. dargestellten. Man kocht letztere mit angesäuertem Wasser, trennt das abgeschiedene Oel, wäscht es und behandelt es mit absolutem Alkohol, wobei Cerebrins. und Cholesterin zurückbleiben; durch Verdunstung des Alkohols erhält man das Gehirnolein als gelbe, fette, brennbare Flüssigkeit, welche 79,5 C, 11,9 H, 8,6 O enthält, also mit dem Olein des Menschenfettes übereinkommt. Es wird sehr leicht durch Alkalien

verseift. Nicht selten hält es Spuren von Oels. und Margarins. zurück, die man durch Waschen mit schwach alkalischem Wasser entfernt.

In Bezug auf das Cholesterin des Gehirns ist hier nur eine Darstellungsmethode zu erwähnen. Man kocht das Aetherextract mit kalihaltigem Alkohol; dabei gehen cerebrins., oels., phosphors. Kali, Glycerin und Cholesterin in Auflösung. Beim Erkalten setzen sich cerebrins., phosphors. Kali und Cholesterin zu Boden; Aether zieht aus dem Absatze das Cholesterin aus, das man durch Umkrystallisiren reinigt.

Freie Fettsäuren des Gehirns. Dass die Gehirnmasse kleine Mengen freier Oels. und Margarins. enthält kann man beweisen, wenn man das Aetherextract mit ammoniakhaltigem Alkohol von 34° behandelt. Man erhält die Fettsäuren in Verbindung mit Ammoniak. Ihre Menge ist unbedeutend, doch hinreichend, um nach Abscheidung des Ammoniaks die beiden Säuren deutlich unterscheiden zu können. — Die Menge der freien Fettsäuren in der Gehirnmasse nimmt zu, indem sie sich zersetzt, wie denn schon anderwärts die Verwandlung der Fette in Fettsäure durch faulende animalische Substanzen beobachtet worden ist. Boudet hat bekanntlich in einer Gehirnconcretion eines Fötus viel Margarinsäure gefunden.

Das Aetherextract enthält ausser den genannten Stoffen auch noch kleine Mengen von Eiweiss, die bei Behandlung desselben mit angesäuertem absoluten Alkohol zurückbleiben.

Um nun auf Couerbe's Gehirnfette zurückzukommen, so ergiebt sich über die Natur derselben Folgendes:

Nach dem für das Cerebrot angegebenen Verfahren erhielt F. stets eine wachsartige, beim Calciniren Kalk hinterlassende Substanz; schwefels. Alkohol lässt daraus Eiweiss und schwefels. Kalk ungelöst. — Das Cephalot konnte Fr. nicht mit den von C. angegebenen Eigenschaften erhalten. Es ist ebenfalls ein Gemenge, hinterlässt bei Behandlung mit schwefelsäurehaltigem Alkohol schwefels. Natron, schwefels. Kalk und Eiweiss und löst Cerebrins. nebst Spuren von Oelphosphors. auf. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Cerebrins. und Oelphosphors. mit etwas Natron, so erhält man einen dem Cephalot ähnlichen Niederschlag. — Das Stearoconot ist fast nur Gehirnalbumin mit Spuren von cerebrins. und oelphosphors. Kalk. — Das Eleencephol kann schon nach der von C. angegebenen Darstellungsmethode kein reiner Körper sein. Es enthält Olein, Cerebrins., Oelphosphors. und Cholesterin; die Cerebrins. z. Th. an Kalk gebunden. Der Verf. hat sich davon mit einem von selbst dargestellten Eleencephol überzeugt. — Auf die analytischen Resultate von C. ist hiernach nicht weiter einzugehen.

Der Verf. hat im Obigen das Gehirn als Ganzes betrachtet, ohne zwi-

schen weisser und grauer Substanz u. s. w. zu unterscheiden. Untersucht man beide Substanzen genauer, so findet man die Gehirnfette fast nur in der weissen Substanz, welche nach Ausziehung der Fette in der That einen der grauen Substanz sehr ähnlichen Rückstand lässt. Vielleicht ist die Structur beider Substanzen wesentlich dieselbe und die Verschiedenheit rührt nur von der Interposition der Fetttheile her.

Das Gehirn der Thiere enthält wesentlich dieselben Bestandtheile, wie das menschliche, aber in anderen Verhältnissen. So enthält z. B. das Aetherextract des Hundegehirns weniger Cholesterin.

Im Rückenmark und auch in manchen Nerven fand Fr. die Gehirnfette wieder, auch in der Leber, die bekanntlich zuweilen grosse Mengen von Cholesterin secernirt, fanden sich kleine Mengen von Gehirnfetten. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. II. Août* 1841. *p.* 463—488.)

Einwirkung der Salpetersäure auf Ricinusöl, von Tilley.

Erhitzt man Ricinusöl mit seinem doppelten Gewichte Salpetersäure (die vorher mit ihrem gleichen Vol. W. verdünnt wurde) in einer Retorte im Sandbade, so entsteht eine sehr heftige Reaction, welche anfänglich eine Entfernung der Retorte vom Feuer nöthig macht. Nach einigen Tagen ist die Reaction beendigt und man hat in der Retorte eine wässrige Lösung, ein dickes Fett, in der Vorlage eine ölige Säure. Das dicke Fett liefert durch Destill. mit W. noch mehr von der letzteren. Die flüchtige S. wird mit W. gewaschen, mit W. umdestillirt, durch Stehen über geschmolzener Phosphorsäure entwässert. Sie ist dann farblos, durchsichtig, von aromatischem Geruche, stechendem Geschmacke; sie kocht bei 148°, zersetzt sich aber bei längerem Kochen z. Th.; sie ist brennbar. Der Verf. nennt sie Oenanthylsäure. Sie besteht aus:

C	65,34	65,33	14 =	1070,10	65,05
H	10,83	10,60	28 =	174,71	10,63
O	23,83	24,07	4 =	400,00	24,32
	100,00	100,00		1644,81	100,00

Durch Behandlung der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas, Destillation der Flüssigkeit mit kohlens. Kali, Waschen des Destillats mit W. und Alkohol und Rectification über Chlorcalcium in einem Strom von Kohlensäure erhält man den Oenanthylsäureäther, als farblose, leichte, angenehm riechende, brennend schmeckende, in W. unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche, brennbare, bei starker Kälte krystallinisch erstarrende Substanz von folgender Zusammensetzung:

C	68,57	18 =	1375,80	68,77
H	11,57	36 =	224,63	11,22
O	19,86	4 =	400,00	20,01
	100,00		2000,43	100,00

Dieser Aether ist auch von Bromeis bei seinen Versuchen zu Darstellung der Azoleinsäure erhalten worden. (C. 1840, S. 616).

Das oenanthylsaure Silberoxyd erhielt man durch Fällung einer ammoniakalischen Lösung der Säure mittels salpeters. Silberoxyd als weissen flockigen Niederschlag. Es besteht aus:

C	35,56	35,20	14 =	1070,09	35,86
H	5,68	5,55	26 =	162,23	5,43
O	9,78	10,27	3 =	300,00	10,07
Ag O	48,98	48,98	1 =	1451,61	48,64
	100,00	100,00		2983,38	100,00

Das Barytsalz erhielt man durch Kochen einer alkoholischen Lösung der Säure mit kohlens. Baryt, bis zur Sättigung, heiss Filtriren und Erkaltenlassen, wobei es in perlmutterglänzenden, in W. und Alkohol löslichen, in Aether unlöslichen Schuppen von folgender Zusammensetzung anschoss:

C	41,80	41,55	14 =	1070,09	42,98
H	6,91	6,87	26 =	162,23	6,51
O	13,06	13,35	3 =	300,00	12,07
Ba O	38,23	38,23	1 =	956,88	38,44
	100,00	100,00		2489,20	100,00

Das direct dargestellte Kalisalz wurde nur in Gestalt einer dicken Gallerte erhalten.

Versetzt man eine Lösung von essigs. Kupferoxyd mit Oenanthylsäure und lässt stehen, so krystallisirt oenanthylsaures Kupferoxyd in schönen, grünen, seidenglänzenden Nadeln.

Das durch doppelte Zersetzung erhaltene Bleioxydsalz ist ein in W. unlösliches gelbes Pulver, welches sich in kochendem Alkohol etwas löst und beim Erkalten in kleinen Schuppen absetzt.

Die Oenanthylsäure unterscheidet sich daher von der Oenanthsäure nur durch ein Atom Sauerstoff, und beide lassen sich daher als Oxyde desselben Radikals C_{14} H_{26} (Oenanthyl) betrachten, in welchem Falle die Oenanthsäure zur oenanthyligen Säure werden würde. Vielleicht ist die Oenanthylsäure übereinstimmend mit der Azoleinsäure Laurent's.

Unterwirft man oenanthyls. Silberoxyd der trocknen Destillation, so geht ein Oel und ein festes Fett über, beide nicht sauer; das feste Fett krystallisirt aus heissem Alkohol beim Erkalten in Nadeln.

Unter den weitern Produkten der Oxydation des Ricinusöls durch Sal-

peters. ist die Korksäure zu erwähnen, welche beim Erkalten des sauren wässrigen Retortenrückstandes niederfällt und durch Umkrystallisiren gereinigt, die bekannte Zusammensetzung zeigt. Auch Oxalsäure findet sich in grosser Menge in der Flüssigkeit.

Der Verf. wiederholte bei dieser Gelegenheit BOUSSINGAULT's Versuche über den Suberylwasserstoff. Er destillirte die auf obige Art erhaltene Korksäure, die bei der Analyse 55,64 C, 8,03 H und 36,33 O gab, mit Kalküberschuss. Es ging ein angenehm riechendes dickes braunes Oel über. Destillirt man dieses um, bis der Siedepunkt 178° erreicht, so geht Benzol über, während der Suberylwasserstoff zurückbleibt; durch Destillation von einer ihn verunreinigenden, schwarzen, pechartigen Masse befreit, stellt derselbe eine farblose, angenehm riechende, bei 176° kochende Flüssigkeit von folgender Zusammensetzung dar:

C	76,65	8	76,54
H	11,18	14	10,94
O	12,17	1	12,51
	100,00		100,00

Ist Suberyl $= C_8 H_{12} O$, so ist dieser Körper allerdings Suberylwasserstoff, aber sein Verhalten spricht nicht dafür. Durch Salpeters. giebt er nicht blos Korks., sondern gleichzeitig eine andere in feinen Nadeln krystallisirende Säure. Bei Behandlung mit Chlorgas erhitzt er sich unter Salzsäurebildung und wird schwarz, wenn man ihn nicht kalt hält. Das Resultat ist ein dickes, unangenehm scharf riechendes Oel mit Chlorüberschuss, der durch Kohlens. entfernt werden kann. — In der Hitze zersetzt sich diese Flüssigkeit und wird schwarz. Versetzt man sie mit alkoholischer Kalilauge und verdünnt dann mit Wasser, so fällt ein schweres, braunes, in Geruch, Geschmack u. s. w. dem Benzoëäther gleiches Oel nieder. *(Ann. der Ch. u. Ph. XXXIX. p.* 160—168.)

Ueber Chlor und Schwefelcyankalium als Reagens auf Pflanzenalkaloide, von LEPAGE.

Der Verf. wendete stets eine Auflösung von 10 Centigr. Alkaloid in 40 Gr. dest. W. (mit 1—2 Tropfen Schwefels. oder Salzs.) an. Durch diese Lösung wurde 10 Minuten lang ein Strom von Chlorgas geleitet. Die beobachteten Reactionen waren folgende:

Strychnin: keine Färbung, nach 5 Minuten milchige Trübung und zuletzt Bildung eines Absatzes in der Ruhe.

Brucin: blassrothe Färbung, welche bei weiterer Chlorbehandlung wieder verschwindet; keine Trübung.

Morphin, Narcotin und Emetin (letzteres nicht ganz rein); safrangelbe Färbung, die nicht wieder verschwindet. Beim Emetin zuletzt Bildung eines Absatzes.

Chinin, Cinchonin und Veratrin: weder Färbung noch Trübung.

Das Chlor ist hiernach sehr anwendbar zu Erkennung des Strychnins und zu Nachweisung eines Brucingehaltes in demselben, so wie umgekehrt eines Strychningehaltes in dem Brucin. Der mit dem Strychnin entstehende Niederschlag ist in Wasser (selbst angesäuertem) und Aether unlöslich, aber in Alkohol löslich. Die Reaction ist sehr empfindlich.

Auf dieselbe Art bereitete Lösungen der Alkaloide wurden mit einem kleinen Ueberschusse einer Auflösung von Schwefelcyankalium von 24° versetzt.

Strychnin. In der Ruhe allmählige Ausscheidung schöner, langer Krystallnadeln; beim Umrühren schnelle Bildung eines krystallin. Niederschlags.

Brucin. Nach 12—36 St. weisser, körnig-krystallinischer Absatz, beim Umrühren schnelle Abscheidung eines krystallin. Pulvers.

Cinchonin. In der Ruhe häufig keine Trübung; beim Umrühren schuppig-krystallinischer Niederschlag, dem essigs. Quecksilberoxydul sehr ähnlich.

Chinin. Nach 12—36 St. grünlichgelber, aus feinen Nädelchen bestehender Niederschlag; beim Schütteln schneller Absatz eines grünlichgelben Pulvers.

Veratrin und Emetin. Pulverige, im Ueberschuss des Alkaloids auflösliche Niederschläge.

Morphin und Narcotin. Keine Reaction, auch beim Umrühren.

Alle hier erwähnten Niederschläge, welche Doppelsalze zu sein scheinen, sind auflöslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether (ausgenommen, wenn das Alkaloid selbst in Aether löslich ist). Sie sind sämmtlich mit vorübergehender Weinfarbe (nur die Brucinverbindung mit blutrother, durch Zinnchlorür violett werdender, Farbe) in Salpeters. löslich.

Die Reactionen mit Strychnin, Chinin und Cinchonin sind hiernach die am meisten characteristischen. Der Strychninniederschlag hat dann noch das besonders Characteristische, dass seine wässrige Lösung durch Chlorgas unter Bildung des bereits oben beschriebenen weissen Absatzes zersetzt wird.

Der Verf. schlägt vor, von diesem Verhalten des Strychnins Anwendung in der gerichtlichen Medicin zu machen. Man solle bei Vergiftungen Oesophagus und Magen herausnehmen, mit destill. W. unter Zusatz von 5—6 Tropfen Salzsäure 10 Min. kochen, filtriren, das Filtrat durch

bas. essigs. Blei fällen, filtriren, den Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernen und das Schwefelblei abfiltriren. Die klare (wo nöthig noch mit etwas Thierkohle behandelte) Flüssigkeit werde dann im Wasserbade concentrirt und nach dem Erkalten mit Schwefelcyankalium versetzt; der von der Flüss. nach seiner Bildung getrennte Niederschlag aber dann in W. gelöst und mit Chloryt behandelt. — Sollte durch anwesendes Eisen bei Zusatz des Schwefelcyankaliums (das man erst zur Probe in kleiner Menge zusetzt) eine rothe Färbung entstehen, so koche man die Flüssigk. mit einigen Tropfen Salpeters. und fälle das Eisenoxyd durch bernsteins. Ammoniak; oder man rühre sie mit gebrannter Magnesia an, trockne im Wasserbade ein und ziehe dann durch Alkohol von 40° das Strychnin allein aus.

O. Henry bemerkt hierzu, dass man auf das blosse Ansehn der durch das Schwefelcyankalium entstehenden krystallin. Niederschläge nicht zu viel geben dürfe, und dass die Methode von Lepage, weil auf eine einzige Reaction gegründet, noch keine gerichtlich brauchbare Nachweisung des Strychnins gewähren könne. Es sei bei Alkaloidvergiftungen allemal besser, die verdächtigen Substanzen mit schwach angesäuertem Alkohol auszukochen, das filtrirte Decoct zu destilliren, wieder mit W. zu verdünnen, mit etwas Ammoniak zu neutralisiren und nach dem Erkalten durch Gerbstoff zu fällen, den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit Kalk zusammenzureiben und mit Alkohol auszukochen. Das Decoct hinterlässt beim Verdampfen das Alkaloid in isolirter Gestalt und nun erst ist es Zeit, die Natur desselben durch die verschiedenen characteristischen Reactionen darzuthun. (*Journ. de Pharm.* 1840. *Mars, p.* 140—149.)

Ueber einige Chinarinden aus Neu-Granada.

Prof. Calamai zu Florenz erhielt durch Ulrich & Co. in Livorno einige Chinarinden aus Neu-Granada, über die er in der italien. Naturforscherversammlung zu Pisa folgende unvollständige Notizen mittheilte:

China pitoya. Gestalt mehr oder weniger zusammengerollt; mässiges Volum; die Dicke der Rinde 2 — 3 Linien; äussere Oberfläche runzlich oder aufgeborsten, mit unregelmässigen Flecken. Diese Rinde fühlt sich nicht rauh, sondern weich und mehlig an. Auf der Innenfläche ist sie eben, auf dem Bruch faserig, von einer schmutziggelben Farbe, aussen heller. Geschmack bitter, aromatisch, etwas zusammenziehend; Geruch angenehm und duftend.

Rothe China *(China rossa).* Gestalt meist zusammengerollt; ziemliches Volum; die Rinde nicht über 3 Linien dick; die äussere Oberfläche

runzlich oder aufgeborsten; dicht mit krummen schildförmigen und erhabenen Flecken besetzt; Epidermis dicht; Anfühlen weich; die Innenfläche eben; Bruch faserig; Farbe dunkelcitronengelb; Geschmack sehr bitter und sehr zusammenziehend; Geruch angenehm und duftend.

Pomeranzenfarbene China (*China aranciata*). Gestalt zusammengerollt, aber sehr oft auch flach, grosse Stücke; Rinde bis 5 Linien dick; die äussere Oberfläche sehr runzlich, zuweilen aufgeblasen und gefleckt; Anfühlen weich; Bruch sehr faserig; Farbe blasscitrongelb; Geschmack sehr bitter und sehr zusammenziehend; Geruch nicht unangenehm.

Calamai glaubt folgern zu können, dass diese drei Rinden drei verschiedenen Arten der Gattung *Cinchona* angehören. Es schien ihm, dass die *China pitoya* nach ihren physischen Charakteren als eine besondere und erst seit 1834 bekannte Species betrachtet werde; dass die *China aranciata* nicht mit der bisher sogenannten *aranciata* oder *Calisaja* verwechselt werden dürfe, sondern diese von der oben beschriebenen *aranciata* verschieden sei, und dass endlich die *China rossa* eins sei mit der bei den älteren Pharmakologen in so hohem Ansehen stehenden rothen China, welche von *Cinchona oblongifolia Mutis* abstamme, und die alle mit dieser letzten eine grosse Aehnlichkeit haben, und dass sie in deren Kategorie mit inbegriffen werden müsse, in sofern man die Chinarinden in vier Gruppen theilt, graue, gelbe, rothe und pomeranzenfarbige.

Schliesslich machte C. eine China kenntlich, die der *Pitoya* gleicht und die unter diesem Namen in Handel kommt. Dieses sei eine *China Huanuco*, die von *Cinchona glandulifera Ruitz* abstammt. Er bemerkte nach Angabe der physischen Charaktere dieser Rinden, dass diese zwar zur Erkennung dienen könnten, aber nicht hinreichend seien, einen sichern Unterschied zwischen dieser *China pitoya* und *Huanuco* zu begründen, wenn man erwäge, wie weit der Betrug gehe.

Hierauf legte Prof. Targioni Tozzetti Blumen, Blätter und Früchte einer *Cinchona* vor, die einer der von Calamai erwähnten neuen Rinden angehöre und zwar seiner *China aranciata*. (*Arch. der Pharm. XXVI. p.* 91—93.

Ueber das Bleichen des gelben Bienenwachses, von Ingenohl.

Auch der Verf. hat die von Schmidt angegebene Methode recht gut gefunden. Indessen liefert sie doch kein so vollkommen weisses Produkt, wie das weisse Wachs des Handels ist; selbst wenn man das Wachs nachher noch in heissern Wasser umschmilzt.

Eine recht expedite Methode, Wachs zu bleichen, ist die Anwendung der Salpetersäure auf folgende Art:

Man schmilzt 1 Pfund gelbes Bienenwachs, befreit es durch Coliren von den Unreinigkeiten, setzt dann 2 Unzen salpetersaures Natron und darauf 1 Unze Schwefelsäure, die zuvor mit wenigstens 9 Theilen dest. Wassers verdünnt wurde, tropfenweise hinzu, hält das Ganze dabei warm und rührt es fortwährend mit einem Glasstabe fleissig um. Das Gefäss hiezu muss geräumig, namentlich hoch sein, da die Masse sehr steigt. Nachdem alle verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, lässt man das Ganze halb erkalten, füllt das Gefäss mit kochendem Wasser, rührt es tüchtig um und überlässt es der Ruhe. Die auf der Oberfläche erstarrte Wachsscheibe wird abgenommen, und so oft in kochendes Wasser gebracht, bis dieses kein Glaubersalz mehr auflöst, und daher die Chlorbaryumlösung nicht mehr trübt. Das Wachs ist dann weiss, und von dem des Handels kaum zu unterscheiden. Diese Vorsicht, dass das Wachs von jeder Spur des Glaubersalzes befreit werde, ist, falls es zum pharmaceutischen Gebrauche dienen soll, durchaus nothwendig, da dieses Salz, welches dem Wachse anhängt, die Bestandtheile mancher Salben, z. B. der Bleisalbe, gänzlich zersetzen würde. Durch dieses Verschmelzen in Wasser wird auch jede Spur von Salpetersäure aus dem Wasser entfernt, welche, so sie vorhanden, sich am Lichte in Sauerstoff und in salpetrige Säure zerlegt, wodurch dann das Wachs eine röthliche Farbe erhält.

Da die Entwicklung der Salpetersäure aus dem Natronsalpeter leichter von statten geht als aus dem Kalisalpeter, auch das Glaubersalz leichter als das schwefelsaure Kali zu entfernen ist, so scheint auch deshalb der Chilisalpeter hierzu am geeignetsten zu sein. Die Schwefelsäure, welche zur Zerlegung des Salzes dienen soll, muss sehr verdünnt sein, und nicht in zu grosser Menge angewandt werden, weil durch das Erhitzen das Wasser theilweise verdampft, wodurch die Schwefelsäure, welche etwa in grossem Ueberschuss vorhanden, concentrirt wird, und nun auf das Wachs zersetzend einwirkt, es entwickelt sich schweflige Säure und es bildet sich eine in Wasser lösliche Verbindung. (*Arch. d. Pharm. XXVII. p.* 285—288.)

Chemisch-physiologische Untersuchungen, von Dr. Scherer (nebst einigen Analysen von Jones, Varrentrapp & Will).

Die Einleitung zu dieser Abhandlung beschäftigt sich theils mit Wiederlegung der Einwürfe, welche von gewissen Seiten her gegen die Anwendung chemischer Untersuchung zu Aufklärung physiologischer Fragen ge-

macht werden könnten und die wir, da unsere Leser sämmtlich mit dem Stande der organischen Chemie zu bekannt sind, um an der Wichtigkeit und Unerlässlichkeit chemisch-physiologischer Untersuchungen zu zweifeln oder ihnen Zwecke unterzuschieben, die sie erreichen zu können gar nicht vorgeben, füglich übergehen können, theils mit der kurzen Entwickelung der bereits in dem kürzlich mitgetheilten Aufsatze von LIEBIG niedergelegten Ansichten über die Ernährung der Thiere, denen gerade die folgende Arbeit die vorzüglichste experimentale Unterlage bietet.

Stickstoffhaltige Nahrungsmittel des Pflanzenreichs: Pflanzenfibrin:

	1.	2.	3.	JONES	VARRENTRAPP u. WILL.
C	53,064	54,603	54,617	53,83	—
H	7,132	7,302	7,491	7,02	—
N	15,359	15,810	15,809	15,58	14,71
O, S, P	24,445	22,285	22,083	23,56	—
	100,000	100,000	100,000	100,00	

Der Stickstoff wurde von SCHERER und JONES nach der qualitativen, von V. und W. nach der kürzlich beschriebenen neuen Methode bestimmt. Jene giebt bei diesen Stoffen den Stickstoff allemal zu hoch an. Das Material zu den Analysen 1 und 2 war erhalten durch Auflösen ausgewaschnen Weizenmehlklebers in Aetzkali, Neutralisiren der Lösung durch Essigsäure, Behandlung des flockigen, klebrigen Niederschlags mit kochendem Alkohol und Trocknen bei 100°. Das Material zu der Analyse 3 war aus Roggenmehl erhalten, welches man mit verdünnter Schwefels. kochte, dann die Masse filtrirte, den Filterinhalt in Aetzkali löste, mit Essigs. fällte, durch Alkohol und Aether erschöpfte und dann trocknete. JONES bereitete sein Fibrin nur durch Behandlung von Weizenmehlkleber mit Alkohol und Reinigung des Ungelösten mittels Aether.

Pflanzenleim, oder der in Alkohol lösliche Antheil des Weizenklebers wurde von JONES analysirt und darin gefunden:

C	55,22
H	7,42
N	15,98
O etc.	21,38
	100,00

Pflanzenalbumin wurde von JONES ebenfalls analysirt:

	1.	2.	V. & W.
C	54,74	57,03	
H	7,77	7,53	
N	15,85	13,75	15,70
O etc.	21,64	21,69	
	100,00	100,00	

Die Analyse 1 bezieht sich auf Albumin aus Roggenmehl, die Analyse 2 dagegen auf Mandelalbumin. Man erhält letzteres, wenn man süsse Mandelemulsion durch ein feines Tuch seiht, zum Kochen erhitzt und aus dem Coagulum das Fett durch Aether auszieht. Doch bleibt viel Oel zurück, daher der Kohlenstoffüberschuss.

Pflanzencasein. Dieses wurde nach der von Liebig angegebenen Methode dargestellt:

	Scherer	Jones
C	54,138	55,05
H	7,156	7,59
N	15,672	15,89
O etc.	23,034	21,47
	100,00	100,00

Varrentrapp und Will analysirten die Verbindungen des Pflanzencaseins mit Schwefelsäure und mit Kali und erhielten:

	Schwefels. Casein	Caseinkali
C	51,41	51,24
H	7,83	6,77
N	14,48	13,23

Alle bisher angeführte Analysen stimmen genug überein, um zu zeigen, dass in den genannten vier Pflanzenstoffen das Verhältniss der Stickstoffatome zu den Kohlenstoffatomen = 1:8 (bei den Stickstoffbestimmungen nach der qualitativen Methode 1 : 7,2) angenommen werden muss, also wie in den Proteinverbindungen des Thierreichs.

Um das Verhalten der genannten Körper bei der Verdauung im Thiermagen zu erörtern, bereitete sich Scherer künstliche Verdauungsflüssigkeit nach Eberle. Frischer Labmagen von einem Kalbe wurde mit ganz verdünnter Salzsäure digerirt und die erhaltene Flüssigkeit filtrirt. Diese Flüssigkeit wurde in zwei Glaskolben vertheilt und der einen ausgewaschener, gekochter Kleber, der andern gekochtes Muskelfleisch vom Ochsen zugesetzt. Beide Kolben wurden in eine Digestionswärme von etwa 30° R. gebracht. Nach einigen Stunden schon wurden die angegebenen Stoffe an den Rändern durchscheinend, breiartig aufgelöst und nach etwa 14 Stunden waren sie grösstentheils gelöst. Beide wurden nun filtrirt. Ein Theil davon wurde in

einem kleinen Reagenzgläschen zum Kochen erhitzt; die Flüssigkeit gerann nicht. Kohlensaures Kali schied sehr feine Flöckchen aus, die sich nach und nach absetzten und in überschüssigem kohlensauren Kali grösstentheils löslich waren. Weingeist brachte eine schwache Trübung hervor. Beide Stoffe, sowohl Kleber als Fleisch, verhielten sich darin ganz gleich. Ebenso verhielt sich auch der in dem Labmagen des Kalbes vorgefundene saure Mageninhalt, der Rest der von dem Thiere genossenen und theilweise verdauten Nahrung, nachdem er mit Wasser angerührt und filtrirt worden war. Die von den obigen Reactionen übrigen Reste der künstlich verdauten Substanzen, des Klebers und des Muskelfleisches, wurden nun mit frischer Kalbsgalle gemischt und jeder für sich in ein Stück ausgewaschenen Duodenums von demselben Thiere eingefüllt, oben und unten durch eine genau schliessende Ligatur zugebunden und in reines destillirtes Wasser gehängt. Nach 10 Stunden wurde das, die Darmstücke umgebende, Wasser abgegossen und geprüft. Beim Kochen trübte sich dasselbe sehr stark und schied Flocken von geronnenem Eiweiss ab. Frisch zugesetztes destillirtes Wasser nahm abermals eine Quantität Eiweiss daraus auf, was durch Kochen in Flocken gerann. Auch durch Alkohol und Quecksilbersublimat wurden Niederschläge erhalten. Es erhellt hieraus, dass sowohl die stickstoffhaltigen Nahrungsstoffe des Pflanzenreichs, als auch die des Thierreichs in der sauren Magenflüssigkeit aufgelöst, durch die alkalische Galle wieder in eine dem Eiweiss identische Materie verwandelt und als solche von den Darmzotten aufgesogen werden.

(Fortsetzung folgt.)

Ueber einige Doppelsalze der unterschwefligen Säure, von Lenz.

Zu Darstellung der folgenden Doppelsalze bediente man sich des unterschwefligs. Natrons, welches nach Liebig auf folgende Art dargestellt wurde: Man übersättigte eine Auflösung von kohlens. Natron mit schwefliger S., stellte dann durch kohlens. Natron völlige Neutralität her und setzte nur eine mit Schwefel gesättigte Aetznatronlauge so lange zu, bis die nicht wieder verschwindende Farbe deutlich einen Ueberschuss von Schwefelnatrium anzeigte. Die von den ausgeschiedenen wenigen Flocken von Schwefeleisen abfiltrirte Lösung wird zur Krystallisation gebracht und die Krystalle umkrystallisirt; es sind grosse rhombische Säulen.

Mit Silberoxyd giebt das unterschwefligs. Natron zwei Doppelsalze. Beide lassen sich mittels Chlorsilber und mittels salpeters. Silberoxyd darstellen. Nach der erstern Methode trägt man in eine gesättigte Lösung des

Natronsalzes so lange säurefreies Chlorsilber, bis die Lösung sich zu trüben anfängt; filtrirt und fällt durch Weingeist. Der Niederschlag stellt das eine, in W. lösliche Salz rein in glänzenden Blättchen dar; er wird mit Weingeist ausgewaschen und im *Vacuo* getrocknet. Das andere Salz lässt sich mit Chlorsilber schwer rein darstellen. Nach der zweiten Methode versetzt man die Lösung des Natronsalzes mit ganz neutraler salpeters. Silberlösung, bis der Niederschlag constant wird; filtrirt und fällt das erste Salz durch Weingeist, wie oben. Der constante, flockige, krystallinisch werdende, mit W. auszuwaschende Niederschlag ist das zweite Doppelsalz.

Das erste Salz bildet je nach seiner Darstellung seidenglänzende Flitterchen oder grosse Blätter, schmeckt sehr süss, verändert sich nicht an Licht und Luft, färbt sich aber schon unter 100°, wahrscheinlich unter Bildung von Schwefelsilber; in W. löst es sich, die Lösung zersetzt sich bei langem Kochen, indem sich etwas Schwefelsilber absetzt; in Ammoniak ist es leicht löslich, in Weingeist nicht absolut unlöslich. Salzs. wirkt langsam ein, im Kochen entsteht ein schwarzer Niederschlag, aus dem Ammoniak Chlorsilber auszieht. — Das Salz besteht aus:

Ag O	33,50	1	33,16
$S_2 O_2$	43,01	3	41,27
Na O	18 44	2	17,86
Aq	5,05	2	7,71
	100,00		100,00

Also Ag O, $S_2 O_2 + 2$ (Na O, $S_2 O_2$) + 2 aq.

Das zweite, in W. schwerlösliche, aber in Ammoniak und überschüssigem unterschwefligs. Natron (unter Bildung des vorigen Salzes) lösliche Doppelsalz ist ein schmutzigweisses, krystallinisches Pulver, welches durch Kochen mit W. schwarz wird, auch an der Luft sich allmählig färbt und dann nicht völlig mehr in unterschwefligs. Natron löslich ist. Es besteht aus:

Ag O	45,68	1	45,94
$S_2 O_2$	38,20	2	38,12
Na O	12,29	1	12,38
Aq	3,74	1	3,56
	100,00		100,00

Also Ag O, $S_2 O_2$ + Na O, $S_2 O_2$ + aq.

Unterschwefligs. Natron-Bleioxyd kann zwar auch durch Chlorblei erhalten werden, wird aber besser durch essigs. Bleioxyd dargestellt, ganz wie das erste Silbersalz. Es ist ein krystallinisch werdender, weisser, in essigs. Natron leicht, in W. wenig, in Weingeist sehr schwer löslicher Niederschlag von folgender Zusammensetzung:

Pb O	46,11	1	45,36
$S_2\ O_2$	35,84	3	35,02
Na O	19.09	2	19,62
	100,00		100,00

entspricht also dem ersten Silbersalze ohne Wasser. — Der davon abfiltrirte constante Niederschlag ist in diesem Falle reines unterschwefligs. Bleioxyd.

Unterschwefligs. Natron-Kupferoxydul. Durch Vermischung einer Lösung des Natronsalzes mit überschüssigem schwefels. Kupferoxyd erhält man einen eigelben krystallin. Niederschlag, der schnell filtrirt und mit essigsäurehaltigem W. ausgewaschen, und im *Vacuo* getrocknet werden muss, da er sich in der Wärme und beim Waschen leicht zersetzt und braun wird. Er ist in Weingeist gar nicht, in W. schwer, in unterschwefligs. Natron leicht löslich. Aus letzterer Lösung fällt Alkohol ein in W. lösliches Salz. In Ammoniak löst es sich mit bräunlichgelber, an der Luft in Blau übergehender Farbe, ist also ein Oxydulsalz. Durch conc. Schwefels. wird es gleich, durch verdünnte erst beim Kochen unter Entwicklung von schwefliger S. und Fällung von Schwefelkupfer zersetzt; die Flüss. ist dann grünlich und enthält Kupferoxyd. Salzs. giebt in der Kälte eine weisse Masse; erst in der Hitze tritt dieselbe Zersetzung wie vorhin ein; die Lösung enthält hier Kupferoxydul. Dieses Salz besteht aus;

Cu O	37,27	3	38,04
$S_2\ O_2$	42,67	5	42,84
Na O	11,20	2	11,12
Aq	8,86	5	8,00

ist also $= 3\ (Cu\,O,\ S_2\ O_2) + 2\ (Na\,O,\ S_2\ O_2) + 5$ aq.

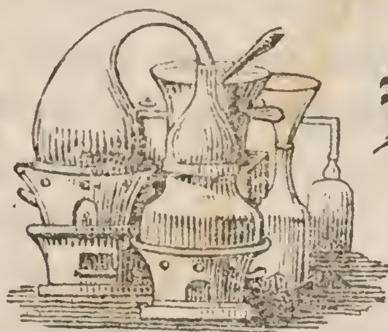
Durch Vermischung eines neutralen Eisenoxydsalzes mit unterschwefligs. Natron erhält man eine tief schwarzrothe Flüssigkeit, die sich sehr schnell wieder entfärbt und dann Eisenoxydul enthält. *(Ann. der Chem. u. Pharm. XL. p.* 94—101.*)*

Kleinere Mittheilungen.

Syria. Unter diesem Namen kommt aus London ein rother Farbstoff, bestehend aus einem dunkelrothbraunen, geruch- und geschmacklosen, ziemlich schweren, Wasser und Alkohol roth färbenden, im Feuer unter animalischem Geruch schwierig, aber vollständig verbrennenden Pulver. Die Farbe wird durch Säuren erhöht. Nach Virey besteht dieses Pulver aus den durch die Kermesbereitung nicht vollständig erschöpften Rückständen von *Coccus ilicis*; es ist daher grösstentheils Chitin mit anhängendem Coccusroth. *(Journ. de Pharm.* 1840. *p.* 167.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



1. Decbr. 1841. №. 54.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber Stickstoffquecksilber, von Plantamour.

Bekanntlich hat Mitscherlich eine Verbindung beschrieben, die sich durch $Hg\,Cl_2 + Hg_3\,N_2$ darstellen lässt. Das hier hypothetisch angenommene Stickstoffquecksilber hat der Verf. dargestellt. Er bediente sich zur Darstellung des durch Aetzkali aus dem Chloride gefällten Quecksilberoxyds.

Wenn man einen Strom trocknen Ammoniakgases auf das in ein Oelbad, welches von 160—200° C. erhitzt wurde, gebrachte Quecksilberoxyd leitet, so bildet sich, sobald das Bad die Temperatur von 100° erreicht hat, Wasser. Wenn sich kein Wasser mehr absetzt, was nach mehreren Stunden geschieht, so erhält man eine graulich-schwarze Masse, die mit Tröpfchen von reducirtem Quecksilber gemengt ist, und ausserdem ein Quecksilbersublimat, welches durch Wasserdämpfe mit fortgerissen und in den kältesten Theilen des Apparates abgesetzt wird. Dieses schwarze Pulver ist ein Gemenge von Quecksilberoxydul, von sehr fein zertheiltem metallischem Quecksilber und einer geringen Menge von Stickstoffquecksilber. Setzt man die Operation einige Tage fort, ohne die Temperatur über 150° zu steigern, so gelangt man zu demselben Resultate.

Richtet man dagegen den Versuch so ein, dass man einige Zeit trocknes Ammoniakgas auf kaltes Quecksilberoxyd leitet, bis es sich in wasserfreies Quecksilberoxyd-Ammoniak umgewandelt hat, und dann erst in einem Oelbade zu erhitzen beginnt, während man immerfort Ammoniak darauf leitet und die Temperatur bei 150° C. erhält, so lange sich Wasser bildet, so

erzeugt sich in der Kugel, worin man die Zersetzung vornimmt, ein braungelbes Pulver von Stickstoffquecksilber. Mengt man dasselbe vorsichtig mit Kupferoxyd, trocknet das Gemenge bei 100° im luftleeren Raume in einer dünnen Glasröhre, wie bei einer organischen Analyse, und erwärmt nachher das Gemenge portionenweise über der Lampe, so erhält man Stickstoff und ein metallisches Quecksilbersublimat ohne merkliche Spuren von Wasser.

Dieses braune Pulver wurde nicht analysirt, es leuchtet aber aus der Art seiner Bereitung ein, dass es im Zustande vollkommener Reinheit und wenn ihm alles Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul entzogen ist, die ihm beigemengt sein können, in welchem Zustande es sehr schwierig, wo nicht unmöglich ist, dasselbe zu erhalten (denn wenn man das Quecksilberoxyd blos bis 120° in einem Strome von trocknem Ammoniakgas erhitzt, so erhält man ein Quecksilbersublimat in kleinen Tropfen und ausserdem sehr fein zertheiltes Quecksilber unter dem Oxyde, ohne dass sich jedoch die Farbe des letztern verändert), die Zusammensetzung $Hg_3 N_2$ besitzen muss, welche MITSCHERLICH dem Quecksilberstickstoff in der oben erwähnten Formel beilegt, und daher in 100 Th. bestehen muss aus:

Stickstoff	4,454
Quecksilber	95,546
	100,000

Das Stickstoffquecksilber ist ein Pulver von dunkler flohbrauner Farbe. Selbst wenn man sehr geringe Portionen erhitzt, z. B. von der Grösse eines Senfkornes, wird es bei einer gewissen Temperatur mit heftiger Detonation und unter Lichtentwickelung zersetzt. Das dabei erzeugte Feuer ist weiss und hat einen bläulich-rosenfarbenen Rand. Die Heftigkeit, mit der es detonirt, kommt der des Jodstickstoffes ganz nahe. Die Glas- und Porcellangefässe, worin die Operation vorgenommen wird, werden dadurch zerschmettert und in ein Stück Eisenblech ein tiefes kreisförmiges Loch gemacht.

Das Stickstoffquecksilber detonirt unter dem Hammer sehr stark und mit Lichtentwickelung. Auch bei starkem Reiben.

Lässt man einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf das Stickstoffquecksilber fallen, so findet eine heftige Detonation und Lichtentwickelung statt, und ein weisses Pulver bleibt als Rückstand.

Verdünnte Schwefelsäure äussert keinen Einfluss in der Kälte, sie löst es aber beim Sieden auf und lässt einen gelben Rückstand von basisch-schwefelsaurem Quecksilberoxyd zurück, welches sehr wahrscheinlich durch den Einfluss der Schwefelsäure auf das in der Stickstoffverbindung enthaltene nicht zersetzte Quecksilberoxyd entsteht. Beim Abdampfen der Auflösung erhält man das Doppelsalz von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und

schwefelsaurem Ammoniak krystallisirt, in Gestalt von Bündeln, die aus dünnen Nadeln bestehen.

Concentrirte Salpetersäure wandelt es bei einer Temperatur von 40° in ein Gemenge von salpetersaurem Quecksilberoxyd und salpetersaurem Quecksilberoxydul um. Die Bildung des letztern rührt von der Anwesenheit einer geringen Menge von Quecksilberoxydul her, die man leicht vermeiden kann.

Verdünnte Salpetersäure zieht in der Kälte das Quecksilberoxydul aus und hinterlässt das Stickstoffquecksilber mit einer etwas veränderten Farbe. Nach dieser Operation hat es eine Farbe, welche der des braunen Bleioxyds ganz nahe kommt. Nach dem Waschen und Trocknen nimmt es alle seine ursprünglichen Eigenschaften wieder an und detonirt unter denselben Umständen mit derselben Heftigkeit und derselben Leichtigkeit.

Chlorwasserstoffsäure wandelt es in Quecksilberchlorid um und bildet Salmiak, so dass Aetzkali in der Auflösung einen weissen Niederschlag erzeugt, welcher der bekannte weisse Präcipitat $N_2 H_4 Hg + Hg Cl_2$ ist. Es bildet sich immer während der Auflösung ein wenig Quecksilberchlorür aus demselben Grunde, der schon weiter oben erwähnt wurde.

Wenn man ein mit Vorsicht bereitetes Gemenge von Stickstoffquecksilber und fein gepulvertem Kalihydrat erhitzt, so erhält man Ammoniak und metallisches Quecksilber, welches sich sublimirt. Ist das Ganze gut gemengt, so erfolgt die Zersetzung ganz ruhig.

Wenn man bei der Bereitung des Stickstoffsilbers das Quecksilberoxyd nicht lange genug in der Kälte dem Strome trocknen Ammoniakgases aussetzt, ausserdem die Temperatur bis zu einem allzu hohen Punkte steigert und den Versuch allzu lange fortsetzt, so erhält man viel Quecksilberoxydul, welches man an seiner schwarzen Farbe erkennt, metallisches Quecksilber in reichlicher Menge, welches zum Theil den Wasserdämpfen folgt und sich an den kalten Theilen des Apparates absetzt und zum Theil mit der Masse in sehr vertheiltem Zustande zurückbleibt, und blos sehr wenig Stickstoffquecksilber. Wenn man diese Masse mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so wandelt sie sich in unlösliche käsige zimmtbraune Flocken um, während sich das Quecksilber auf dem Boden des Gefässes sammelt. Diese braunen Flocken werden auf einem Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet, und bestehen wahrscheinlich aus salpetersaurem Quecksilberoxydul und Stickstoffquecksilber in chemischer Verbindung. Wenn man diese Verbindung in einer an einem verschlossenen Glasröhre erhitzt, so zersetzt sie sich mit einer geringen Explosion, entwickelt salpetrigsaure Dämpfe, Quecksilberdämpfe, wahrscheinlich Stickstoff, und setzt an dem Orte, wo sie sich befindet, ein hellgelbes Sublimat in Gestalt eines Ringes ab, welches aus salpetersaurem Quecksilberoxydul und ein wenig rothem Quecksilberoxyd besteht,

das von der Zersetzung des salpetersauren Quecksilberoxyduls durch die Wärme bis dahin geschleudert worden ist.

Behandelt man das Quecksilberoxyd mit Ammoniakflüssigkeit, wäscht und trocknet die zeisiggelbe Verbindung und setzt sie nachher bei 150° C. einem Strome trocknen Ammoniakgases aus, so nimmt sie eine helle zimmtbraune Farbe an. Sie verliert beim Erhitzen über der Lampe auf einem Platinbleche Wasser und Ammoniak, indem sie in eine geringe Bewegung geräth, kraft deren sie sich auf dem Bleche ausdehnt und endlich zu rothem Quecksilberoxyd reducirt wird. Benetzt man dieses braune Pulver mit verdünnter Salpetersäure und dampft fast bis zur Trockne ab, so wandelt es sich unter geringer Gasentwickelung in ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver um, welches zufolge seiner Eigenschaften die Verbindung des basisch-salpetersauren Quecksilberoxyds und des Quecksilberamids $HgN_2H_4 + N_2O_5, 3HgO$ von KANE ist. *(Journ. f. prakt. Chemie XXIV. p. 220—224.)*

Ueber eine neue Sauerstoffsäure des Schwefels, von LANGLOIS.

Bekanntlich gab der Verf. an, dass er die unterschweflige Säure durch Zersetzung des Kalisalzes mittels Unterchlorsäure isolirt habe. Bei genauerer Untersuchung fand sich jedoch, dass das angewendete unterschwefligs. Kali gar kein solches, sondern eine ganz neue Verbindung war. Man hatte bei Darstellung dieses Salzes durch eine Lösung von kohlens. Kali schwefligs. Gas im Ueberschuss geleitet, die mit vielen Krystallen von saurem schwefligs. Kali erfüllte Flüssigkeit dann in einem Kolben auf dem Sandbade mit Schwefelblumen digerirt, ohne sie kochen zu lassen, wobei sich schweflige S. entwickelt, Schwefels. entsteht und die Flüss. eine gelbe Farbe annimmt, die aber wieder verschwindet. Hat sich die Flüss. entfärbt, so filtrirt man heiss und lässt erkalten. Die sich abscheidenden Krystalle werden in möglichst wenig lauem W. wieder aufgelöst und umkrystallisirt. — Das so erhaltene Salz wird durch Salzs. nicht zersetzt, und hinterlässt beim Rothglühen nichts als neutr. schwefels. Kali; es ist luftbeständig. 100 Th. des Salzes hinterlassen beim Glühen 64,36 schwefels. Kali = 29,56 Schwefels. = 86 schwefels. Baryt; 100 Th. des Salzes, mit Chlorgas behandelt, geben eine Flüss., aus der durch Chlorbaryum 259 Th. schwefels. Baryt gefällt werden. Es wurde ferner 1 Gr. des Salzes in 100 Gr. W. gelöst, die Lösung mit Chlorgas behandelt, dann der Chlorüberschuss durch Schütteln mit Quecksilber entfernt, darauf mit salpeters. Baryt und nach Abscheidung des Niederschlags mit salpeters. Silber gefällt. Man erhielt im Mittel von 100 Th. Salz 410 Chlorsilber (= 22 Sauerstoff) und 250 schwefels. Baryt (= 86

Schwefelsäure). In 86 Schwefels. sind aber 51 5 Sauerstoff, davon kommen 22 von zersetztem Wasser, waren also 28,5 bereits in dem Salze und das Verhältniss von S : O darin ist = 34,5 : 28,5 oder 3 Aeq. : 5 Aeq. — Man erhitzte 100 Th. des Salzes so, dass die flüchtigen Produkte aufgefangen werden konnten; man erhielt 23,76 schweflige Säure, 11,88 Schwefel und 64,36 schwefels. Kali im Rückstande. — Die Säure, welche der Verf. geschwefelte Unterschwefelsäure *(acide hyposulfurique sulfuré)* nennt, ist also $= S_3 O_5$, Atomgew. 1103,48 und das Salz besteht aus 34,84 Kali und 65,16 Säure.

Die Bildung des neuen Salzes unter den oben angegebenen Umständen ist nicht leicht einzusehen. 2 At. saures schwefligs. Kali können 1 At. schwefels. Kali und 1 At. des neuen Salzes geben. Aber die Wirkung des Schwefels dabei ist noch unklar. Merkwürdig ist es ferner, dass die Flüss., in der sich das Salz bildet, durch verd. Säuren zersetzt wird, das Salz selbst aber nicht; diese Flüss. enthält aber, nachdem die Schwefels. des schwefels. Kalis entfernt ist, Sauerstoff und Schwefel in demselben Verhältnisse, wie das neue Salz.

Das neue Salz krystallisirt in zweiflächig zugeschärften vierseitigen Prismen von schwach salzigem und bitterm Geschmack, verhält sich in der Hitze wie angegeben, löst sich gar nicht in Alkohol, leicht in Wasser. Die Lösung zersetzt sich leicht in der Wärme, sie ist neutral; durch den elektrischen Strom wird sie in saures schwefels. Kali verwandelt. Schwefels. und Salpeters. zersetzen das Salz unter Erhitzung und Abscheidung von Schwefel und resp. schwefliger und salpetriger Säure. Salzs., Chlors., Jods. sind ohne Wirkung. Ueberchlors. isolirt die Säure. — Die Lösung des reinen Salzes fällt nicht die Salze von Kalk, Strontian, Baryt, Magnesia, Thonerde, Eisen, Zink, Nickel, Kobalt, Uran, Kupferoxyd, Bleioxyd; dagegen fällt sie Quecksilberoxydulsalze schwarz (als Schwefelmetall), Quecksilberoxydsalze weiss (als schwefels. Oxydulsalz), Silbersalze gelblich weiss, bald schwarz werdend; das rothe schwefels. Mangan entfärbt sie.

Die durch Ueberchlors. isolirte Säure wurde also vom Verf. früher als unterschweflige S. beschrieben; sie ist eine farb- und geruchlose, saure, etwas zusammenziehend und bitter schmeckende Flüssigkeit, setzt beim Concentriren etwas Schwefel ab unter Entwickelung von schwefliger S. und Bildung von Schwefels., besitzt fast dieselben Reactionen wie unterschweflige Säure. Die freie Säure wird durch Chlorsäure und Jodsäure schnell zersetzt. *(Ann. d. Chem. und Pharm. XL. p.* 102—110.*)*

Untersuchung eines Harzes aus dem Copaivabalsam, von Fehling.

Das untersuchte Harz hatte sich als krystallinischer Bodensatz in einem sonst guten, aber etwas trüben Copaivabalsam von Para beim Klären abgesetzt. Man befreite es durch Pressen zwischen Fliesspapier von anhängendem Balsam, löste die trockne Masse in Alkohol, filtrirte und liess freiwillig verdunsten. Man erhielt schöne rhombische Säulen, die beim Reiben stark elektrisch wurden, in Aether sehr leicht, in Alkohol weniger, in W. gar nicht löslich waren, und folgende Zusammensetzung zeigten:

C	76,274	76,23	76,193	40 =	3057,4	76,30
H	8,805	8,84	8,844	56 =	349,4	8,72
O	14,921	14,93	14,963	6 =	600,0	14,98
	100,000	100,00	100,000		4006,8	100,00

Brachte man die alkoholisch-ätherische Lösung des unreinen Harzes in ein Uhrglas und rührte fortwährend um, so erhielt man ein amorphes Pulver, ein Hydrat, welches aus den reinen Krystallen nicht gewonnen werden konnte und der Oxysylvinsäure von Hess gleich zusammengesetzt war:

C	72,345	72,496	72,580	20 =	1528,7	72,25
H	9,022	9,103	9,005	30 =	187,2	8,85
O	18,633	18,401	18,415	4 =	400,0	18,90
	100,000	100,000	100,000		2115,9	100,00

Dieses Hydrat wird schon in kochendem W. weich und durchsichtig, während das trockne Harz erst bei 120° schmilzt. Die Verbindungen beider sind gleich. Mit Kali und Natron, auch mit überschüssigem Ammoniak entstehen in W. lösliche Verbindungen. Die schwach sauer reagirende alkoholische Lösung des Harzes bildet, wenn sie mit etwas Ammoniak und dann mit alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt wird, einen Niederschlag, der erst mit Weingeist ausgewaschen, dann ausgepresst und zuletzt mit wenig Wasser gewaschen wurde. Er hatte auf diese Art constant folgende Zusammensetzung:

C	57,601	57,094	57,588	40 =	3057,40	57,808
H	6,267	6,483	6,543	54 =	336,95	6,370
O	9,759	10,166	9,531	5 =	500,00	9,456
PbO	26,373	26,257	26,388	1 =	1494,50	26,366
	100,000	100,000	100,000		5288,85	100,000

Das durch Fällung der wässrig-ammoniakalischen Lösung des Harzes mit überschüssigem salpeters. Silber erhaltene Silbersalz besteht aus:

C	57,467		40	57,190
H	6,426		54	6,302
O	9,258		5	9,355
Ag O	26,849	— 27,107	1	27,153
	100,000			100,000

Salpeters. zersetzt das Harz unter Entwickelung von Kohlens. und salpetriger Säure und Bildung zweier festen Produkte. Das eine davon ist eine stickstofffreie, in W. und Alkohol lösliche, zerfliessliche Säure, welche die Kohlens. austreibt, mit Baryt ein schwerlösliches, mit Blei-, Silber- und Quecksilberoxyd unlösliche Salze giebt. Das Bleisalz verschiedener Bereitungen gab wenig übereinstimmende Resultate; nur folgende zwei stimmten überein:

C	24,079	23,533	30 =	2293,05	24,153
H	2,615	2,450	36 =	224,63	2,366
O	14,468	15,615	14 =	1400,00	14,727
Pb O	58,838	58,402	4 =	5578,00	58,754
	100,000	100,000		9493,68	100,000

Das andere feste Produkt ist ein gelbes, bitteres, in Weingeist und verdünnter Salpeters. lösliches, stickstoffhaltiges Harz.

Verdampft man die Salpeters. mit dem Harze zur Trockne, so erhält man eine schwarze, pechartige, in W. nicht, aber in Alkalien lösliche, den Humussäuren ähnliche, 65,47 C und 5,43 H enthaltende Masse. *(Ann. der Chem. und Pharm. XL. p.* 110—115.*)*

Chemisch-physiologische Untersuchungen, von Dr. Scherer (nebst einigen Analysen von Jones, Varrentrapp & Will).

(Fortsetzung.)

Albumin, Fibrin und Casein der Thiere. Der Verf. stellte zuerst einige Versuche über das von Denis angegebene Verhalten des Fibrins zu Salzen, besonders salpeters. Kali an. Bekanntlich konnte Simon keine Auflösung von Fibrin in Salpeter erhalten. Denis giebt zu Darstellung dieser Auflösung in einem Briefe an Liebig folgende Vorschrift: „Faserstoff, „welcher durch Auswaschen von venösem Blutkuchen in einem feinen Linnen „von Farbstoff und allen übrigen in Wasser löslichen Theilen vollkommen „befreit und ganz rein und weiss erhalten worden ist, wird mit einem Drit„tel seines Gewichtes Salpeter gemischt und in einer steinernen Reibschale „mit hölzernem Pistille vollkommen zerrieben. Man setzt nach und nach so „viel Wasser zu, dass dasselbe etwa das Vierfache vom Gewichte des Fa-

„serstoffs ausmacht. Nun giebt man noch ein Fünfzigstel des Gewichts des „Fibrins kaustisches Kali oder Natron hinzu und überlässt das Gemenge bei „einer Temperatur von 28 bis 30° R. sich selbst. Die Verhältnisse von „Fibrin, Salpeter, Wasser und Alkali sind folgende: Feuchtes Fibrin 150 Th., „Wasser 270—300 Th., Salpeter 50 und Alkali 3 Th. Durch öfteres „Umrühren der Masse sucht man ihre Auflösung zu befördern. Die Mi- „schung wird zuerst gelatinös, dann viskös, und nach einigen Tagen flüssig „und filtrirbar, mit Hinterlassung einiger weniger ungelösten Reste. Diese „abfiltrirte Flüssigkeit verhält sich chemisch ganz wie Eiweiss. Sie coagu- „lirt beim Kochen, wird durch Weingeist gefällt und giebt mit Sublimat, es- „sigsaurem Blei u. s. w. die bekannten Niederschläge.“

Der Verf. hat diesen Versuch von Denis anfangs mit Faserstoff von Ochsenblut, wie derselbe beim Schlachten der Ochsen aus dem Gemenge von arteriellem und venösem Blute durch Schlagen des Blutes erhalten wird, wiederholt, konnte aber keine sichtbare Auflösung des Faserstoffs erhalten. Die salpeterhaltige Flüssigkeit trübte sich zwar beim Kochen etwas, allein sehr unbedeutend. War der Faserstoff getrocknet, so fand theilweise Auflösung Statt. Denis schrieb dem Verf., dass auch ihm die Auflösung des arteriellen Faserstoffs, so wie des aus der *Crusta Inflammatoria* des Venenbluts dargestellten, nicht gelungen sei und schickte eine Parthie reinen Faserstoff aus Venenblut mit. Dieser löste sich vollständig auf und die Lösung verhielt sich wie flüssiges Eiweiss. Schon ohne Aetzkali bildet sich eine Lösung, die aber schon durch vieles Wasser gefällt wird. Auch wenn man flüssiges Eiweiss oder Blutserum mit einem Minimum von Essigsäure versetzt, trüben sie sich bei nachheriger Verdünnung. Das ausgeschiedene Eiweiss wird in conc. Salpeterwasser oder Kochsalzlösung wieder aufgelöst. — Auch Faserstoff, der einige Zeit an feuchter Luft lag oder kurze Zeit mit W. gekocht oder mit Weingeist digerirt wurde, ist unlöslich. Der Sauerstoff der Luft scheint daher im Spiele zu sein. Folgende Versuche beweisen, dass der in fester Gestalt abgeschiedene frische Faserstoff stets Sauerstoff aufnimmt und dafür Kohlensäure entwickelt.

In eine mit Sauerstoffgas gefüllte und durch Quecksilber gesperrte graduirte Glasröhre, worin sich 198 Cubikcentimeter Sauerstoff befanden, wurde etwas frisch ausgewaschenes Fibrin gebracht. Am folgenden Tage waren in der Glasröhre 4 C. C. Sauerstoff verschwunden, am zweiten Tage 6 C. C., am dritten Tage 8 C. C., am fünften Tage 10 C. C. Auf diese Weise nahm das Sauerstoffgas in der Glasröhre stets ab, bis nach vierzehn Tagen das Volum des Sauerstoffs sich um 18 C. C. vermindert hatte. Es wurde nun Kalilauge in die Röhre gebracht und dadurch eine Volumverminderung von abermals 50 C. C. erhalten. Es sind folglich bei diesem Versuche

68 C. C. Sauerstoffgas verschwunden und dafür 50 C. C. Kohlensäure gebildet worden. Bei einem andern Versuche wurden zwei Röhren mit Sauerstoffgas gefüllt und in die eine frisches ausgewaschenes Fibrin, in die andere aber ein Fibrin gebracht, welches einige Minuten lang gekocht worden war. Die Röhre *A* mit ungekochtem Fibrin enthielt 246 C. C. Sauerstoff, das hineingebrachte Fibrin betrug 24 C. C. dem Volumen nach. Die Röhre *B* mit gekochtem Fibrin enthielt 266 C. C. Sauerstoff. Das hineingebrachte gekochte Fibrin betrug an Volumen 17 C. C. Beide Röhren wurden 4 Tage lang mit Quecksilber gesperrt stehen gelassen und nach Verlauf dieser Zeit Kalilauge in dieselben gebracht, um die gebildete Kohlensäure zu absorbiren. Das ungekochte Fibrin der Röhre *A* hatte 202 C. C. Kohlensäure gebildet. Das gekochte Fibrin der Röhre *B* hatte gar keine Kohlensäure gebildet; der Zusatz von Kalilauge brachte keine Volumsänderung in der Röhre hervor. Längere Zeit fortgesetztes Kochen scheint jedoch in der Art verändernd auf Fibrin zu wirken, dass dasselbe wieder der leichteren Umsetzung seiner Elemente fähig wird; denn als man Fleisch von Ochsen, was mehrere Stunden lang gekocht hatte, mit Sauerstoff zusammenstellte, entwickelte sich eine bedeutende Quantität Kohlensäure.

Das gewöhnliche Fibrin ist also wohl eigentlich kein coagulirter Körper, sondern wird es erst durch Behandlung mit Alkohol oder Kochen. Dafür sprechen auch folgende Versuche: Frischer Faserstoff, durch Auswaschen von allem Blutfarbstoff und löslichen Theilen befreit, entwickelt bekanntlich aus Wasserstoffhyperoxyd sehr lebhaft Sauerstoffgas. Man wiederholte diesen Versuch und bekam eine äusserst rasche und starke Sauerstoffentwickelung. Man erhitzte alsdann eine Quantität Faserstoff mit Wasser zum Kochen uud unterhielt dieses Kochen einige Minuten. Brachte man den so gekochten Faserstoff in das Wasserstoffhyperoxyd, so hatte derselbe gar keinen Einfluss darauf. Dasselbe war der Fall mit Faserstoff, den man mit Weingeist digerirt hatte.

Der Faserstoff bildet sich wahrscheinlich durch allmählige Metamorphose aus dem Albumin. — Eine Auflösung von venösem Faserstoff in Salpeterwasser hatte man etwa 14 Tage lang in einem hohen Cylinderglase ruhig stehen gelassen. Als der Verf. dieselbe nach Verlauf dieser Zeit wieder zu Gesicht bekam, hatte sich auf der Oberfläche derselben etwa 1 Zoll abwärts eine bedeutende Trübung eingestellt, die durch ganz feine Flöckchen verursacht wurde. Er liess das Glas noch einige Tage ruhig stehen und bemerkte, dass diese Trübung zunahm und sich noch etwas mehr nach der Tiefe zog. Als er die Flüssigkeit nun umrührte, so verschwand diese Trübung nicht, der ausgeschiedene Faserstoff löste sich nicht wieder in der Salpeterlösung.

Bei einem gemeinschaftlich mit LIEBIG angestellten Versuche zur Abscheidung der Blutkügelchen aus frisch gelassenem Blute, wurde das Blut direct aus der Ader in eine concentrirte Auflösung von Glaubersalz fliessen gelassen. Das Blut blieb während 6—8 Stunden vollkommen flüssig, es bildete kein Coagulum. Nachdem es diese Zeit über ruhig gestanden war, bildete sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine etwa 2 Zoll dicke, zum Theil durchsichtige, farblose Schicht von festem Blutkuchen. Diese wurde hinweggenommen, das darunter befindliche Blut war noch flüssig. Nachdem es wieder einige Stunden ruhig gestanden war, hatte sich abermals eine feste Schichte auf der Oberfläche gebildet, und dieses konnte mehrmals hintereinander wiederholt werden.

Berücksichtigen wir die oben bei der künstlichen Verdauung angegebenen Versuche, so sehen wir, dass der Faserstoff des Muskelfleisches, der Kleber, das coagulirte Eiweiss, die Milch u. s. w. in der sauren Magenflüssigkeit aufgelöst und durch die alkalische Galle wieder in einen ähnlichen Zustand wie im Eiweiss verwandelt werden. Als solches wird der Chylus von den Darmzotten aufgesogen. Fibrin, ein fester Stoff, kann nicht von diesen feinen Oeffnungen aufgenommen werden, sondern nur ein in Auflösung sich befindender Stoff, also Eiweiss und Käsestoff, nebst den übrigen aufgelösten Bestandtheilen. Von den Saugadern wird nun dieser Chylus weiter geführt und allmählig sehen wir nach und nach den Faserstoff sich bilden, allein einen Faserstoff, der sich noch sehr in seinen Eigenschaften dem Eiweiss nähert. Der Faserstoff des Chylus, wie er aus dem *Ductus thoracicus* erhalten wird, ist nämlich noch weich, mehr gallertartig, in geringer Menge vorhanden. Ausgebildeter und reichlicher wird er dann schon im venösen Blute gefunden, obwohl er auch hier noch dem Eiweiss ziemlich nahe steht, bis er endlich im arteriellen Blute sich als vollkommen ausgebildeter, dem Eiweiss hinsichtlich der Löslichkeit ganz fern stehender, eigenthümlicher Stoff characterisirt. Dass der Faserstoff in manchen Krankheiten, namentlich bei Entzündungen, schon im venösen Blute theilweise die Eigenschaften des arteriellen Faserstoffs besitzt, geht aus dem Verhalten desjenigen Theiles desselben hervor, welcher sich als *Crusta inflammatoria* abscheidet.

Aus dem Verhalten des Faserstoffes zu Salpeter und andern Neutralsalzen lässt sich auch einigermaassen die vortheilhafte Wirkung derselben und namentlich des Salpeters bei Entzündungen erklären. Auf der andern Seite sehen wir, wie durch lange fortgesetzten Gebrauch von Salpeter, Kochsalz u. s. w., bei lange Zeit andauerndem Genuss von gesalzenem Fleisch sehr leicht Dyskrasien, scorbutartige Krankheiten entstehen.

Wir können uns ferner erklären, wesshalb gesalzene Speisen im Norden besser vertragen werden, ohne Nachtheil für die Gesundheit, als im Sü

den. Im Norden ist die Luft durch die den grössern Theil des Jahres dauernde niedere Temperatur reiner, freier von verdunstetem Wasser und durch Zersetzung verwesender Körper sich bildenden Gasarten; sie ist ferner durch die niedere Temperatur mehr condensirt, es kommt daher mit jedem Athemzuge eine grössere Quantität Luft, also Sauerstoff, in einem gleichen Volumen, sowie eine reinere, von Beimengungen freie Luft in die Lungen, als im Süden.

Die Einwirkung, welche der Sauerstoff auf Fibrin zeigt, ist nicht in gleicher Art bei Albumin aus Eiern oder Blutserum zu finden. Man brachte in eine mit Sauerstoffgas gefüllte und durch Quecksilber gesperrte graduirte Glasröhre 30 C. C. frisches Blutserum. Die Menge des Sauerstoffs betrug 178 C. C. Nach acht Tagen hatte sich das Gasvolumen nur um 4 C. C. vermindert; nach 14 Tagen waren es noch 170 C. C. Sauerstoff, also 8 C. C. verschwunden. Die Oberfläche des Blutserums hatte sich mit einem Häutchen überzogen, ähnlich derjenigen, welche Milch beim Erwärmen und Verdampfen bildet. Es wurde nun Kalilauge in die Röhre gebracht, allein das Quecksilber stieg nicht in der Röhre. Die Einwirkung des Sauerstoffs wird bei dem Blutserum und Eiweiss der Eier verhindert, durch die demselben stets in grosser Menge beigemischten Salze und namentlich durch das Kochsalz.

Der grösste Theil dieser löslichen Salze kann dem uncoagulirten trokkenen Blutserum durch vorsichtiges Auswaschen mit kaltem Wasser entzogen werden. Blutserum von venösem Menschenblute, welches durch freiwilliges Verdunsten seines Wassers in flachen Schalen in uncoagulirtem festem Zustande erhalten worden war, wurde zu einem groben Pulver zerrieben, auf ein Filter geschüttet und mit wenig kaltem Wasser übergossen. Das Wasser wurde so oft erneuert, als es durch das Filter gelaufen war. Nachdem so eine ziemliche Quantität desselben durchgelaufen war, wurde es zur Trokkene verdunstet. Es bildete sich dabei auf der Oberfläche desselben eine Haut, wie man sie beim Erwärmen der Milch und überhaupt aller Flüssigkeiten, welche Casein enthalten, bemerkt. Die zur Trockne eingedampfte Masse, die während des Kochens durchaus keine dem Eiweiss ähnliche Coagulation wahrnehmen liess, wurde eingeäschert. Die Asche war sehr stark alkalisch und enthielt ausserdem viel Kochsalz. Der auf dem Filter gebliebene Theil wurde nun in frisches Wasser gebracht und bei einer Temperatur von 25 bis 28° R. digerirt. Allein derselbe löste sich nicht in dem Wasser mehr auf, während dasselbe Blutserum, wenn man es vor dem Auslaugen des Salzes mit Wasser digerirte, sich mit Leichtigkeit darin löste. Diese in Wasser unlöslich gewordene Masse gab beim Einäschern eine durchaus nicht alkalische Asche, ebenso liess sich nur eine Spur Chlor und gar

keine Schwefelsäure darin finden, sondern nur phosphorsaurer Kalk und eine Spur phosphorsauren Natrons. Es ist wahrscheinlich, dass nach dem Auswaschen der dem Eiweiss beigemischten Salze dieses durch den Contact mit der atmosphärischen Luft in dem stets feuchten Zustand, auf ähnliche Weise verändert wird, wie Fibrin, und durch diese Oxydation unlöslich in dem später zugefügten Wasser wird.

Man brachte desshalb eine Portion von solchem ausgewaschenen Blutserum in eine mit Sauerstoffgas gefüllte und durch Quecksilber gesperrte Glasröhre. Nach vier Tagen hatte sich das Sauerstoffgas um 8 C. C. vermindert und auf Zusatz von Kalilauge wurden 22 C. C. Kohlensäure absorbirt.

Man ersieht aus diesen Versuchen ferner, dass die durch Auslaugen des Blutserums erhaltene Flüssigkeit sich wie eine Lösung von Casein verhält und eine sehr alkalische Asche liefert. Dieses ist eine Thatsache, die sich bei jedem löslichen Casein in seiner Asche wiederfindet. Das Wasser nimmt beim Auslaugen die leicht-löslichen Salze mit alkalischer Basis und ebenso denjenigen Theil des Serums, welcher mit Alkali verbunden ist, auf, und eben dieser letztere ist es, welcher sich dem Casein ähnlich verhält, nämlich beim Abdampfen eine Haut bildet. Aber nicht allein beim Erwärmen, sondern sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich auf der Oberfläche dieser Flüssigkeit ein feines Häutchen. — Dieselbe Erscheinung lässt sich auch bei geschlagenem Blute, welches mit viel Wasser verdünnt ist, beobachten. Nimmt man z. B. aus geschlagenem Blute den noch sehr mit flüssigem Blute getränkten Faserstoff heraus und drückt denselben in reinem Wasser aus, so bekommt man eine tiefrothe Flüssigkeit. Lässt man diese einige Zeit der Luft ausgesetzt ruhig stehen, so bildet sich auf der Oberfläche derselben ein feines Häutchen, welches, wenn man der Analogie nach schliessen darf, durch Einwirkung des Sauerstoffs auf den mit Alkali verbundenen Theil des Blutes entsteht. Sollte vielleicht bei der Respiration ein ähnlicher Vorgang stattfinden und sich hierbei aus dem an Alkali gebundenen Theil des Blutes die Hülle der Blutkörperchen bilden?

Das Albumin des Blutserums lässt sich durch Zusatz von freiem Alkali vollkommen in diesen dem Casein ähnlichen Zustand überführen. Ganz frisches reines Blutserum wurde mit seinem doppelten Gewichte destillirten Wassers vermischt und dieser Flüssigkeit etwas weniges flüssiges Aetzkali zugesetzt. Die alkalische Reaction des Aetzkali's verschwindet, wenn man nicht zu viel zusetzt, beinahe ganz. Hat man das Verhältniss in der Art genommen, dass noch einige Reaction auf Curcumapapier stattfindet und erhitzt nun diese Flüssigkeit zum Kochen, so findet keine Coagulation des Eiweisses mehr statt. Allein die Flüssigkeit bildet bei fortgesetztem Erwär-

men auf der Oberfläche eine Haut, die sich beim Wegnehmen stets erneuert, gerade wie dieses bei der Mich stattfindet.

Dass diese Haut in ihrer chemischen Zusammensetzung sich ganz wie diejenige verhält, welche von der Milch durch Abnehmen des beim Erwärmen derselben sich bildenden Häutchens gewonnen wird, geht aus der mit beiden angestellten Elementaranalyse hervor. Beide Substanzen wurden zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt so lange mit Aether angekocht, bis der Aether kein Fett mehr auszog und bei 100° getrocknet. Die Verbrennung geschah mit chroms. Blei, die Stickstoffbestimmung nach Varrentrapp und Will.

	Milchhaut			Serumhaut
	1.	2.	3.	
C	55,940	56,735	56,237	55,774
H	7,679	7,689	7,532	7,725
N	15,871	15,871	15,871	15,627
O	20,510	19,705	20,360	20,874
	100,000	100,000	100,000	100,000

Auf die Bildung der oben angegebenen Haut, sowohl bei Milch, als mit Alkali versetztem Blutserum, scheint der Sauerstoff der Luft nicht ohne Einfluss zu sein. Man brachte frische Milch in zwei Glaskolben und stellte beide auf ein Sandbad von etwa 55° Wärme. In den Hals des einen dieser Kolben liess man die Entwickelungsröhre eines Kohlensäureapparates münden, so dass in dem über der Milch befindlichen Raume stets eine Atmosphäre von Kohlensäure unterhalten wurde. In dem von Kohlensäure freien Kolben hatte sich schon nach einigen Minuten eine Haut gebildet, in dem andern dagegen nach einer Viertelstunde noch keine Spur gezeigt. Dieselbe entstand aber augenblicklich, wie die Gasentwickelungsröhre hinweggenommen wurde.

Man hat ferner als eine Eigenschaft des uncoagulirten Käsestoffs angegeben, dass derselbe in heissem Spiritus löslich sei, und beim Erkalten desselben sich in Flocken zum Theil wieder ausscheide. Auch diese Eigenschaft kann dem Albumin durch Zusatz von etwas Alkali ertheilt werden. Man kochte fein pulverisirtes, uncoagulirtes Blutserum mit Weingeist, dem einige Tropfen Kalilauge zugesetzt waren. Der Weingeist nahm eine bedeutende Menge desselben auf, und liess nach dem Erkalten reichliche Flocken fallen. Diese lösten sich mit Leichtigkeit wieder beim Kochen im Weingeist auf, ebenso auch sehr leicht auf Zusatz von Wasser.

Vergleichen wir mit diesem Verhalten des mit Alkali versetzten Eiweisses, das Verhalten des sogenannten uncoagulirten, also löslichen Caseins, sowie die von verschiedenen Chemikern in seiner Asche gefundenen Bestand-

theile, so treffen wir auf eine merkwürdige Uebereinstimmung. Versetzt man Milch mit Alkohol, so coagulirt dieselbe; nimmt man, nach Entfernung der Flüssigkeit das gebildete Coagulum heraus und kocht dasselbe mit Spiritus, so löst sich ein grosser Theil desselben auf und scheidet sich beim Erkalten wieder theilweise in Flocken ab. Diese Flocken lösen sich mit Leichtigkeit wieder beim Kochen oder bei Zusatz von Wasser auf, und die eingedampfte Flüssigkeit derselben giebt eine sehr stark alkalische Asche. Essigsäure bewirkt in dieser alkoholischen Lösung des Käsestoffs Ausscheidung von Flocken, die sich im Ueberschuss der Essigsäure mit Leichtigkeit wieder lösen. Diese Verwandtschaft des Caseins zu Alkali ist sogar so stark, dass beim Fällen von Milch mit Schwefelsäure und Digestion des gebildeten Coagulums mit kohlensaurem Kalk oder Baryt eine nicht unbeträchtliche Quantität Kalk oder Baryt in die entstehende Auflösung des Caseins übergeht. Berzelius fand bei einem auf diese Art dargestellten löslichen Casein, 6,5 p. c. Asche, welche er als aus phosphorsaurer und kaustischer oder kohlensaurer Kalkerde bestehend, angiebt. Vogel, welcher sein schwefelsaures Casein mit kohlensaurem Baryt digerirte, erhielt eine Auflösung von Casein, in welcher derselbe sogar 21 p. c. Asche und darin Baryt fand. Mulder fand in dem von ihm analysirten Casein nur 3,83 p. c. Asche, bestehend aus phosphorsaurem Kalk und Phosphorsäure ohne Alkali. Allein das von Mulder dargestellte Casein war durch Fällen mit Essigsäure erhalten.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die namentlich von Simon hervorgehobene Löslichkeit des Casein der Krystallinse in wasserhaltigem heissem Spiritus von 0,915 bis 0,925 bloss auf dem Alkaligehalt dieses Körpers beruht. Man erhielt beim Auskochen der zerriebenen Krystalllinsen mit solchem Spiritus eine Lösung von Casein, die beim Abdampfen und Glühen eine sehr alkalische Asche gab, während das zurückbleibende Eiweiss beim Einäschern dann eine ganz neutrale Asche hinterliess. Es liess sich aber auch, nachdem das ursprünglich darin enthaltene Casein, oder von Simon sogenannte Krystallin durch Spiritus ausgezogen war, mit einer neuen Quantität Spiritus, dem etwas freies Kali zugesetzt wurde, abermals eine grosse Quantität dieses Körpers erhalten. Dasselbe lässt sich auch aus getrocknetem Blutserum und Eiweiss der Eier mit etwas kalihaltigem Spiritus erlangen.

Auf dieselbe Art lässt sich auch das Casein in Weingeist aufgelöst erhalten. Man versetzte frisch gemolkene Milch mit dem gleichen Volumen Weingeist. Dieselbe bildete ein Coagulum, welches aus der übrigen Flüssigkeit herausgenommen und mit Weingeist gekocht wurde. Der kochende

Weingeist wurde filtrirt, die durchgelaufene Flüssigkeit trübte sich beim Erkalten und schied Flocken von Casein aus, die sich beim abermaligen Erwärmen der Flüssigkeit oder auf Zusatz von Wasser wieder lösten. Diese weingeistige Lösung von Casein gab, mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure versetzt, einen Niederschlag von Casein, der sich in Wasser nicht, wohl aber in überschüssiger Essigsäure, und zwar sehr leicht löste. Auch die, von dem anfänglich durch Zusatz von Weingeist erhaltenen Coagulum abgegossene, spirituöse Flüssigkeit hatte Casein in ihrer Auflösung, was sich durch Eindampfen und Wiederauflösen in wässrigem Spiritus (jedoch nicht frei von Milchzucker) erhalten liess. Beide spirituöse Lösungen des Caseins gaben beim Abdampfen und Einäschern eine sehr alkalische Asche, während das mit Weingeist ausgekochte Coagulum, nachdem alles lösliche Casein demselben entzogen war, eine neutrale Asche hinterliess. Offenbar hatte hier ein Theil des Caseins, nämlich derjenige, welcher sich in dem kochenden Spiritus löste, alles Alkali mit hinweggenommen und der übrige Theil des Coagulums wurde dadurch in Weingeist und Wasser unlöslich.

Wie wir nun in dem löslichen Casein stets eine alkalische Verbindung gesehen haben, so finden wir in dem unlöslich gewordenen, also coagulirten Käsestoff stets eine ganz neutrale Asche; es trat also dabei eine Sättigung des vorhandenen Alkali durch eine Säure ein. Dieses ist der Fall bei dem nach Mulder dargestellten Casein durch Fällen der Milch mit Essigsäure, und bei dem durch freiwillige Coagulation der Milch, bei dem Sauerwerden derselben, sich bildenden Coagulum.

Betrachten wir die Reihenfolge der Veränderungen, welche die Milch von dem Augenblicke an, wo sie den thierischen Organismus verlässt, bis zu ihrer vollkommenen Gerinnung durchläuft, so finden wir in den Arbeiten von Pelouze und Frémy über die Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure den Schlüssel dazu.

Wir finden bei dem Sauerwerden der Milch einen Zeitpunkt, wo dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur noch vollkommen flüssig, durchaus keine äusserlich wahrnehmbaren Zeichen von Veränderung darbietet. Sowie wir aber dieselbe zum Kochen erhitzen, sehen wir Coagulation eintreten; es ist aber diess mehr eine verdünntem Eiweiss ähnliche, flockenartige Coagulation. Bei etwas weiter vorgeschrittener Gährung finden wir, dass die Milch beim gelinden Erwärmen schon ein vollkommenes zusammenhängendes Coagulum bildet. Endlich bemerken wir einen dritten Zeitpunkt, wo die Milch schon bei gewöhnlicher Temperatur dieses ausgebildete Coagulum darbietet.

Sollte vielleicht im ersten Falle eben nur so viel Milchsäure vorhanden sein, um das Alkali des Caseins zu neutralisiren, in den beiden übrigen Zeitpunkten aber die Quantität der Milchsäure sich so vermehrt haben, dass auch

ein Theil des phosphorsauren Kalkes zersetzt werde und die freie Phosphorsäure sich nun mit dem Casein zur unlöslichen Verbindung vereinigt? Es spricht wenigstens dafür die Untersuchung des Caseins aus der Buttermilch von MULDER, welcher darin 1,32 p. c. Phosphorsäure fand und der bedeutende Unterschied im Aschengehalt, zwischen diesem durch Sauerwerden der Milch gebildeten Coagulum und zwischen dem durch Zusatz von Alkohol erhaltenen, wovon ersteres 2 p. c., letzteres aber 10 p. c. Asche hinterlässt.

Das Sauerwerden und dadurch bedingte Coaguliren der Milch lässt sich bekanntlich vermeiden durch Zusatz von etwas kohlensaurem Alkali. Das Coaguliren der Milch, aber nicht das Sauerwerden, lässt sich ferner verschieben, durch Zusatz von Salpeter oder Kochsalz, überhaupt durch Salze mit alkalischer Basis.

Man stellte 3 Gläser frisch gemolkener Milch in einem Zimmer von etwa 18° R. neben einander, nachdem man zuvor in das eine pulverisirtes Kochsalz, in das andere Salpeter gebracht hatte. Nach Verlauf von zwei Tagen war die Milch des Glases ohne Kochsalz und Salpeter vollkommen coagulirt, die Milch der beiden andern Gläser aber noch vollkommen flüssig. Man nahm von beiden letzteren kleine Proben heraus und erhitzte dieselben zum Kochen. Die Milch gerann wie Eiweiss in Flocken, nicht aber in zusammenhängendem Coagulum. Erst nach Verlauf von 7 Tagen war die Milch dieser beiden Gläser zu einer gallertartigen weichen Masse geworden, die eine deutlich saure Reaction auf Lackmuspapier hatte. Das beim Sauerwerden der Milch von dem Coagulum sich scheidende Serum, giebt beim Kochen einen in Flocken gerinnenden, also dem Eiweiss sich gleich verhaltenden Körper (Zieger).

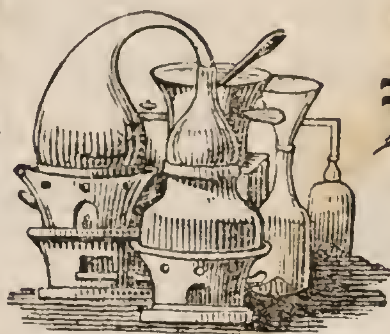
(Schluss folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung des Santonins, nach GUILLEMETTE. 2000 Gran *Sem. Cinae* werden gröblich gepulvert, mit kaltem W. zu einem Brei angerührt und nach 18st. Maceration ausgepresst; der Presskuchen wird gepulvert und nochmals so behandelt. Das rückständige Mark wird 24 St. lang mit Alkohol von 89° C. macerirt, davon ausgepresst und diese Behandlung bis zur Erschöpfung wiederholt. Die vereinigten alkoholischen Auszüge werden im Wasserbade bis auf 350 Gr. abdestillirt. Aus dem Rückstande krystallisirt das Santonin beim Verdunsten. Die Krystalle werden durch Decantation getrennt, in Leinen ausgepresst, durch Behandlung mit Thierkohle und zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt. — 1 Kilogr. Samen lieferte 4 Drachmen reines Santonin. *(Journ. de Ph.* 1840. *Mars. p.* 152—154.*)*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



4. Decbr. 1841. №. 55.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Chemisch-physiologische Untersuchungen, von Dr. Scherer (nebst einigen Analysen von Jones, Varrentrapp & Will).

(Schluss.)

Was nun die im Folgenden aufzuführenden Analysen betrifft, so wurden die Verbrennungen meist mit chroms. Blei, oder mit Kupferoxyd und chlors. Kali angestellt; ersteres bewirkt noch die besten Verbrennungen. Der Stickstoff wurde bereits öfter nach V. & W. bestimmt.

Fibrin:	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	53,671	54,454	55,002	54,976	53,571	54,686	54,844
H	6,878	7,069	7,216	6,867	6,895	6,835	7,219
N.	15,763	15,762	15,817	15,913	15,720	15,720	16,065
O etc.	23,688	22,715	21.965	22.244	23,814	22,759	21,872
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Von diesen Analysen wurden 1—4 angestellt mit venösem, durch Kochen mit Alkohol und Aether gereinigten Faserstoffe, der 1,3 p. c. Asche enthielt; 5 und 6 mit einem aus der Denis'schen Lösung durch kochenden Alkohol gefällten und wie oben gereinigten, ebenfalls bei 100° getrockneten, 1,37 p. c. Asche enthaltenden, nämlich 7 mit einem aus der essigs. Auflösung durch kohlens. Kali wieder ausgefällten, 2,3 p. c. Asche hinterlassenden Faserstoff. Mit Ausnahme von 1 und 5 sind alle Verbrennungen mit chroms. Blei gemacht, der Stickstoff ist in 1, 3 und 7 nach V. & W. bestimmt. — In zwei Versuchen fanden Varrentrapp und Will selbst im Thierfibrin 15,90—16,15 Stickstoff.

Albumin:	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	53,850	55,461	55,097	55,000	53,72	53,45
H	6,983	7,201	6,880	7,073	7,55	7,66
N	15,673	15,673	15,681		13,60	13,34
O etc.	23,494	21,665	23,342		25,13	25,55
	100,000	100,000	100,000		100,00	100,00
Asche:	1,265	1,265	2,1	2,0	4,8	4,8

	7.	8.	9.	10.	11.	12.
C	55,50	54,921	54,757	54,663	54,101	54,302
H	7,19	7,077	7,171	7,022	6,947	7,176
N	16,31	15,465		15,839	15,660	
O etc.	21,00	22,537		22,476	23,292	
	100,00	100,000		100,000	100,000	
Asche:	2,8	1,5	1,8	1,4	1,4.	1,8

Von diesen Analysen beziehen sich 1 und 2 auf Eiweiss, durch Verdunsten farblosen Blutserums im uncoagulirten Zustande erhalten, pulverisirt, bei 30° in dest. W. gelöst, filtrirt, mit koch. Alkohol gefällt und mit Alkohol und Aether ausgekocht. No. 3 bezieht sich auf mit Wasser und dann mit Alkohol und Aether ausgekochtes Blutserum; 4 auf Eiereiweiss, ganz wie bei 1 und 2 behandelt; 5 und 6 sind von Jones angestellt mit Albumin aus Eigelb; man kochte die Eier in W. so lange, bis sich das Dotter leicht zwischen den Fingern zu Pulver zerreiben liess; das Pulver wurde mit Aether erschöpft. 7 ist eine ebenfalls von Jones angestellte Analyse des Gehirnalbumins (erhalten durch Auskochen des Kalbsgehirnes mit W. und Alkohol, Trocknen, Pulverisiren und Behandeln des Pulvers mit Aether zu Entfernung des Fettes). 8—12 sind wieder von Scherer angestellt, und zwar ist 8 Alb. aus einer Hydrocele-Flüssigkeit, 9 aus einem Congestionsabscesse, 10 und 11 aus Eiter (die Asche sehr schwach alkalisch und eisenhaltig), 12 endlich aus einer hydropischen Flüssigkeit. Unter allen diesen Analysen ist der Stickstoff nur in 3, 5, 6, 7 und 8 nach V. & W. bestimmt. Varrentrapp und Will selbst erhielten in einem Versuche 15,28 Stickstoff.

Casein.	1.	2.	3.	4.	5.
C	54,825	54,721	54,665	54,580	54,507
H	7,153	7,239	7,465	7,352	6,913
N	15,628	15,724	15,724	15,696	15,670
O etc.	22,394	22,316	22,146	22,372	22,910
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Asche.	10,0	2,0	2,0	1,5	2,0

No. 1 ist angestellt mit einem durch Alkohol aus frischer Milch gefällten Casein; man kochte dasselbe mit Alkohol, Aether und Wasser aus und trocknete es bei 100°. Das Material zu 2 und 3 erhielt man durch Erwärmung einer sauren, aber noch flüssigen Milch und Behandlung des Coagulums wie oben; die Analysen zeigen, dass dieses Coagulum nicht wohl milchs. oder phosphors. Casein sein kann. Das Casein zu No. 4 war nach LIEBIG dargestellt durch Fällung der Milch mit Essigs., Wiederauflösen des Coagulums in kohlens. Natron, abermalige Fällung durch Essigs. und Behandlung des Niederschlags mit Aether. 5 endlich bezieht sich auf den durch Kochen im Serum der sauer gewordenen Milch coagulirenden Zieger.

Protein. Dieses wurde nach MULDER durch Lösen in Kalilauge und Ausfällen mit Essigs. dargestellt aus Krystallinse, Albumin und Fibrin.

	1.	2.	3.		
C	55,300	55,160	54,848	48	55,742
H	6,940	7,055	6,959	72	6,827
N	16,216	15,966	15,847	12	16,143
O	21,544	21,819	22,346	14	21,288
	100,000	100,000	100,000		100,000

Der Stickstoff wurde nach der qualitativen Methode bestimmt. VARRENTRAPP und WILL erhielten in 2 Versuchen 16,49 und 16,71.

Blut. Der Verf. hat einige Versuche über den Kohlensäuregehalt und den Farbstoff des Blutes angestellt.

Frisch gelassenes Blut wurde unmittelbar in eine concentrirte Auflösung von Kochsalz fliessen gelassen und einigemal umgerührt, um die Blutflüssigkeit vollkommen mit der Kochsalzlösung zu mischen. Diese Mischung wurde nun sogleich in eine zweihalsige WOULF'sche Flasche gebracht und durch den einen Hals dieser Flasche eine Gasentwickelungsröhre eingefügt, die bis auf den Boden der Flasche reichte und mit einem Wasserstoffgasentwickelungsapparate zusammenhing. Um das Wasserstoffgas vollkommen rein in das Blut zu bringen, wurde es zuerst durch Schwefelsäure und dann durch eine mit trockenem Aetzkali gefüllte Glasröhre geleitet. Der andere Hals der WOULF'schen Flasche war vermittelst einer zweiten Gasleitungsröhre mit einem mit Kalkwasser gefüllten LIEBIG'schen Kaliapparate verbunden. Bevor dieser Kaliapparat jedoch damit verbunden wurde, liess man erst einige Minuten lang Wasserstoffgas durch den Apparat streichen, um alle atmosphärische Luft und die mit derselben verbundene Kohlensäure zu entfernen. Der mit Kalkwasser gefüllte Kaliapparat wurde nun mit der Gasleitungsröhre mittelst Kautschuk verbunden und die Wasserstoffentwickelung fortgesetzt. Das Kalkwasser fing bald an, sich zu trüben, und setzte nach einiger Zeit einen Niederschlag von kohlensaurem Kalk ab. Dasselbe Resultat

wurde bei einem andern, gemeinschaftlich von JONES und den Verf. angestellten Versuche erhalten, bei welchem anstatt der Kochsalzlösung, das Blut mit Weingeist gemischt und Wasserstoffgas durchgeleitet wurde.

Um die Capacität des Blutserums für Kohlensäure zu prüfen, wurde folgender Versuch angestellt. In eine mit Quecksilber gefüllte gradnirte Glasröhre wurden 184 C. C. Kohlensäure geleitet und sodann 60 C. C. Serum von Ochsenblut dazugebracht. Nach 24 Stunden war die Kohlensäure bis auf 60 C. C. verschwunden, folglich 124 C. C. Kohlensäure von dem Blutserum absorbirt worden. Es wurden nun 30 C. C. Essigsäure zu dem Serum gebracht und die Flüssigkeit etwas geschüttelt. Es entwickelten sich darauf wieder 58 C. C. Kohlensäure aus dem Serum.

Bei einem andern Versuche wurden zu 132 C. C. Kohlensäure 56 C. C. Blutserum gebracht. Nach 24 Stunden waren noch 21 C. C. Kohlensäure übrig, also 111 C. C. absorbirt worden. Auf Zusatz von 28 C. C. Essigsäure entwickelten sich wieder 31 C. C. Kohlensäure und 80 C. C. blieben mit dem Serum verbunden.

Trockener Blutkuchen wurde zu einem feinen Pulver zerrieben und mit concentrirter Schwefelsäure in einem Mörser aufs innigste gemischt. Die Masse wurde sodann in ein Becherglas mit destillirtem Wasser gebracht und an einem kühlen Orte ruhig stehen gelassen. Nach einigen Stunden hatte das Wasser, welches ganz hell und klar blieb, eine bedeutende Menge schwefelsaures Eisenoxyd aufgenommen, was sich durch die gewöhnlichen Reagentien aufs leichteste nachweisen liess. Die Blutmasse wurde nun aus dem Wasser herausgenommen, auf ein Filter gebracht und so lange mit Wasser ausgewaschen, als sich noch in der durchgelaufenen Flüssigkeit Eisen nachweisen liess. Nun wurde dieselbe mit Weingeist ausgekocht, der Weingeist färbte sich äusserst intensiv blutroth. Dieses wurde so oft mit frischem Weingeist wiederholt, als sich derselbe noch färbte. Eine vermehrte Färbung des Weingeistes durch Anziehung von Farbstoff konnte durch einige Tropfen Schwefelsäure stets sehr leicht bezweckt werden. Diese spirituösen Auflösungen des schwefelsauren Farbstoffes wurden nun mit Ammoniak neutralisirt, wobei viel Eiweiss gefällt wurde und sodann zur Trockene verdampft und geglüht; es blieb eine schneeweisse Asche zurück, in welcher sich kein Eisen mehr erkennen, noch durch Reagentien nachweisen liess. Es ist offenbar, dass wenn wir hier eine Flüssigkeit haben, welche die ganze intensive Blutfarbe besitzt, ohne beim Einäschern auch nur eine Spur Eisen zu hinterlassen, diese Farbe des Blutes nicht von Eisen herrühren kann.

Der oben erwähnte Versuch, das Eisen dem Blute zu entziehen, gelingt nicht allein mit concentrirter, sondern auch mit verdünnter Schwefelsäure; nur hindert oft hier die Aufnahme von schwefelsaurem Albumin u. s. w.

das deutliche Auftreten der Reaction, namentlich derjenigen mit Cyaneisenkalium.

Leimgebendes Gewebe.

	1.	2.	3.	4.	5.		
C	50,557	49,563	50,960	50,774	50,995	48	50,207
H	6,903	7,148	7,188	7,152	7,075	82	7,001
N	18,790	18,470	18,320	18,320	18,723	15	18,170
O	23,750	24,819	23,532	23,754	23,207	18	24,622
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000		100,000
Asche.	0,5	1,6	1,6	1,6	2,0		

Die Analyse 1 bezieht sich auf durch Aether gereinigte reine Hausenblase; 2, 3 und 4 sind mit Kalbsfusssehnen angestellt, die anatomisch möglichst gereinigt, mit salpeterhaltigem W. kurze Zeit macerirt, mit Alkohol und Aether ausgekocht waren; 5 endlich bezieht sich auf die durch Alkohol und Aether gereinigte *Sclerotica*. Vergleicht man die Zusammensetzung des leimgebenden Gewebes mit der oben mitgetheilten des Proteins, so ist 2 $(C_{48} H_{82} N_{15} O_{18}) = 2 (C_{48} H_{72} N_{12} O_{14}) + 3 N_2 H_6 + H_2 O + 7 O$.

Chondringebendes Gewebe. Zu Untersuchung desselben wurden Rippenknorpel von jungen Kälbern, auf gleiche Art wie oben die Sehnen zubereitet (Anal. 1 und 2) und die von der *Tunica adnata* und *Membrana Descemeti* befreite und wie oben gereinigte *Cornea* (Anal. 3) angewendet.

	1.	2.	3.		
C	49,496	50,895	49,522	48	50,745
H	7,133	6,962	7,097	80	6,904
N	14,908	14,908	14,399	12	14,692
O	28,463	27,235	28,982	20	27,659
	100,000	100,000	100,000		100,000
Asche.	6,6	6,6	1,6		

Das Chondrin ist hiernach Protein + 4aq. und 2 O $C_{48} H_{72} N_{12} O_{14} + 4 H_2O + 2 O$.

Mittlere Arterienhaut; diese, behandelt wie oben die Sehnen und Knorpel, enthält 1,7 p. c. Asche und unterscheidet sich nur durch $+ 2 H_2 O$ von dem Protein nach obiger Annahme.

	1.	2.		
C	53,750	53,393	48	53,91
H	7,079	6,973	76	15,60
N	15,360	15,360	12	6,96
O	23,811	24,274	16	23,53
	100,000	100,000		100,00

Hornsubstanz: a) membranartige; d. h. Oberhaut der Fusssohle, mit W. ausgewaschen, mit Alkohol und Aether ausgekocht. (Anal. 1 und 2.) b) compacte; und zwar 1) Haare, auf gleiche Weise gereinigt (Anal. 3 Barthaare, 4 und 5 blonde, 6 braune, 7 schwarze Kopfhaare); 2) Horn, und zwar Büffelhorn (Anal. 8—11); 3) Nägel (Anal. 12); 4) Wolle (Anal. 13):

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C	51,036	50,752	51,529	50,652	49,345	50,622	49,935	51,990
H	6,801	6,761	6,687	6,769	6,576	6,613	6,631	6,717
N	17,225	17,225	17,936	17,936	17,936	17,936	17,936	17,284
O u. S	24,938	25,262	23,848	24,643	26,143	24,829	25,498	24,009
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Asche.	1,0	1,0	0,72	0,3	0,3	—	2,0	0,7

	9.	10.	11.	12.	13.		
C	51,162	51,620	51,540	51,089	50,653	48	51,718
H	6,597	6,754	6,779	6,824	7,029	78	6,860
N	17,284	17,284	17,284	16,901	17,710	14	17,469
O u. S	24,957	24,342	24,397	25,186	24,608	17	23,953
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000		100,000
Asche.	0,7	0,7	0,7	0,5	2,0		

Es scheint hiernach, als wenn Hornsubstanz aus Protein durch Aufnahme von 3 O und N_2H_6 entstehe. — Wenn man Hornsubstanz in Kali auflöst, so entwickelt sich Ammoniak. Versetzt man die filtrirte Lösung mit Schwefels., filtrirt den Niederschlag ab und destillirt das Filtrat, so ist das Destillat verdünnte Essigsäure. Fällt man die alkoholische Lösung der Hornsubstanz durch Essigs., so entwickelt sich Schwefelwasserstoff und es bildet sich ein im Ueberschuss der Essigsäure wieder auflöslicher Niederschlag. Filtrirt man diesen sogleich ab, so erzeugt im Filtrate weiterer Zusatz von Essigs. einen helleren, auch anders zusammengesetzten Niederschlag. Der erste Niederschlag, durch Aether und Alkohol gereinigt, hat eine dem Protein äusserst nahe kommende, wohl damit identisch zu nennende Zusammensetzung:

	Aus Haaren.		Aus Horn.	
C	54,746	55,150	55,408	54,291
H	7,129	7,197	7,238	7,082
N	15,727	15,727	15,593	15,593
O	22,398	21,926	21,761	23,034
	100,000	100,000	100,000	100,000

Der zweite Niederschlag gab bei der Analyse folgende Resultate:

C	53,516	53,536
H	7,168	6,956
N	14,801	14,801
O	24,515	24,707
	100,000	100,000

Der Hornsubstanz steht sehr nahe die Haut, welche die innere Schale der Hühnereier auskleidet und das Eiweiss umhüllt; sie enthält 1,3 p. c. Asche und 50,674 C, 6,608 H, 16,761 N, 25,957 O u. S.

Die Federn sind auch etwas von der eigentlichen Hornsubstanz verschieden, aber ihr nahe verwandt. Man untersuchte sowohl die Substanz der Fahne, als der Spule, beide durch Alkohol und Aether gereinigt und bei 100° getrocknet; erstere enthielt 1,8, letztere 0,7 p. c. Asche.

	Fahne	Spule		
C	52,470	52,427	48	52,457
H	7,110	7,213	78	6,958
N	17,682	17,893	14	17,719
O	22,738	22,467	16	22,866
	100,000	100,000		100,000

Der Unterschied von der Hornsubstanz besteht also in 1 At. O.

Schwarzes Pigment der Augen. Dieses löste man durch einen feinen Pinsel von der ausgewässerten *Choroidea* eines Ochsenauges ab, unter dest. Wasser. Nachdem es sich abgesetzt hatte, zerrührte man es in dem Wasser, filtrirte durch Leinwand, dampfte das Filtrat ab und kochte den Rückstand mit Alkohol und Aether aus. Der Aschengehalt betrug 9,8 p. c.

C	58,273	58,672	57,908
H	5,973	5,962	5,817
N	13,768	13,768	13,768
O	21,986	21,598	22,507
	100,000	100,000	100,000

Der Verf. wird sich nun zunächst mit genauer Bestimmung des Schwefel- und Phosphorgehalts der hier untersuchten Substanzen beschäftigen. *(*Scherer *in Ann. der Ch. u. Pharm. XL. p.* 1—64; *Jones ibid. p.* 65—69; *Varrentrapp u. Will ibid. XXXIX. p.* 291. *u.* 292.*)*

Ueber das Verhalten der Auflösungen des Arsens, Antimons und anderer Metalle zu Kupfer, von Reinsch.

Der Verf. fand durch einen Zufall, dass die Metallhaut, die sich auf dem Kupfer absetzt, wenn man es in arsenikhaltige Salzsäure bringt, ein

sehr characteristisches Ansehen hat und in der That als sehr empfindliches Mittel zu Nachweisung des Arsens dienen kann. Diess veranlasste zugleich Versuche über einige andere Metalle. Die zu den Versuchen dienenden Kupferbleche werden am besten mit reiner Salpetersäure bestrichen, mit Wasser abgewaschen und mit Löschpapier gerieben, um sie von allem anhängenden Oxyd zu befreien und sie für die Einwirkung der Säure empfindlicher zu machen.

Arsenik. Ein Unzengläschen wurde mit arsenikhaltiger Salzsäure von 1,1724 spec. Gew. gefüllt und in dieses ein gereinigtes Kupferblech eingestellt, hierauf aber mit einem Stöpsel verschlossen und einer 12 stündigen Ruhe überlassen. Nach Verfluss dieser Zeit hatte das Kupfer kaum seine Farbe verändert und es schien sich noch keine Spur Arsenik niedergeschlagen zu haben, aber nach mehreren Tagen hatte das Blech an der untern und obern Stelle eine bräunliche Farbe angenommen; erst nach mehreren Wochen war es mit einer rein metallisch glänzenden Arsenikhaut überzogen worden. Wenn die oben angewandte Säure mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt worden war, so schlug sich nach Verfluss mehrerer Stunden schon viel Arsenik nieder, welches noch mehr befördert wird, wenn die Mischung dem Zutritt der Luft ausgesetzt wird. Die Ausscheidung des Arseniks geht aber schnell von Statten in concentrirter wie in verdünnter Salzsäure, sobald die Flüssigkeit erwärmt wird. Dabei bedeckt sich das Kupfer im Anfange mit einer grauen, metallisch glänzenden Haut, welche aber, je nach dem grössern Gehalt des Arseniks, bei der Erhöhung der Temperatur bis zum Kochen der Flüssigkeit in's Schwarze übergeht und sich zuletzt in Gestalt schwarzer Schuppen abblättert. Um die Empfindlichkeit der Reaction des Kupfers auf das Arsenik kennen zu lernen, wurde eine 1000fache Auflösung von arseniger Säure in reiner Salzsäure bereitet und diese mit Wasser verdünnt, jeder Verdünnung aber wieder $\frac{1}{3}$ reine Salzsäure zugefügt. Die Reaction erfolgt stets, sobald die Flüssigkeit heiss wird, und das Kupfer überzieht sich mit der metallischen Haut; dieses findet statt bei einer 10- bis 100,000fachen Lösung, wobei das Kupfer in ein Eisenstäbchen umgewandelt zu werden scheint. Erhitzt man die Flüssigkeit noch länger zum Kochen, so wird der Metallbeschlag schwarz, unter diesem sitzt aber gewöhnlich noch ein glänzender metallischer Arseniküberzug; bei einer 200,000fachen Auflösung wird das Kupfer noch ganz deutlich mit Arsenik überzogen, jedoch geschieht dieses erst nach Verlauf einer Viertelstunde. Die Reactionsgrenze scheint zwischen 250 — 300,000facher Verdünnung zu liegen. Diese Reaction übertrifft also alle bisher bekannten weit an Bestimmtheit und Genauigkeit und lässt sich auch viel leichter ausführen.

Löst man arsenige Säure in Wasser auf und bringt in diese Lösung

ein Kupferblech, so wird es nicht mit Arsenik bedeckt, wenn man es auch einige Zeit kocht; lässt man aber nur wenige Tropfen Salzsäure an dem Kupferbleche hinablaufen, so nimmt es sogleich ein eisenartiges Ansehen an. Man kann dieses Verfahren auch mit Vortheil auf die MARSH'sche Methode übertragen. Nachdem nämlich das Arsenik auf das Kupfer gefällt worden ist, so wird die Flüssigkeit abgegossen, das Kupfer behutsam abgespült und mit wenig Salpetersäure übergossen, worin sich der Arseniküberzug löst; sobald das Kupfer blank erscheint, wird die Lösung abgegossen und das Kupfer nochmals mit salpetersäurehaltigem Wasser abgespült; die Lösung wird hierauf im Wasserstoffapparate mit Zink und verdünnter Salzsäure behandelt; nimmt man zu concentrirte Salzsäure, so entsteht durch die Mitwirkung des sich zugleich metallisch abscheidenden Kupfers eine so stürmische Gasentwickelung, dass dadurch der Apparat zertrümmert werden kann. Es schien einfacher, das mit Arsenik überzogene Kupfer unmittelbar in den Apparat zu bringen, allein das entweichende Gas war dabei so wenig arsenhaltig, dass es bei der Verbrennung nur unbedeutende Arsenflecken bildete. Ein zweites Verfahren, um das Arsenik von dem Kupfer zu trennen, besteht darin, dass man die mit Arsenik überzogenen Kupferstreifen in eine unten zugeschmolzene, enge und etwas lange Glasröhre bringt und diese zum Glühen erhitzt; es sublimirt sich arsenige Säure in glänzenden Kryställchen, während metallisches Kupfer mit einigen rothen Oxydulstellen zurückbleibt. Durch Auflösen der arsenigen Säure in kalihaltigem Wasser können die übrigen bekannten Reactionen des Arseniks bewerkstelligt werden. Eine dritte Art würde die sein, dass man über das mit Arsenik überzogene Kupfer Wasserstoffgas streichen liesse und die Glasröhre hierauf erhitzte, wodurch das Arsenik metallisch sublimirt werden würde.

Antimon. Wie bei der MARSH'schen Methode das Antimon störend auftrat, so ist es auch hier der Fall; die Reaction ist ganz dieselbe, doch lassen sich beide Metalle leicht durch das Ansehen des Präcipitats unterscheiden. Das Antimon beschlägt nämlich das Kupfer nicht eisenähnlich, sondern die Fällung ist stets weniger metallisch und hat eine deutliche violette Färbung; erst bei einer über die 200,000fache hinausgehende Verdünnung ist die Reaction nicht mehr so deutlich, denn dann wird das Arsenikhäutchen so dünn, dass das Kupfer hindurchschillert, wodurch es ebenfalls eine etwas in's Violette ziehende Farbe annimmt; macht man jedoch einen Gegenversuch mit Antimon, so kann es noch ganz gut unterschieden werden. In der Empfindlichkeit der Reaction gegen das Kupfer wetteifern übrigens beide Metalle, so dass sie sich darin gleich stehen. Eben so verhält sich auch das Antimon in der Lösung ohne Säurezusatz wie das Arsenik; in einer 500fachen Lösung von Brechweinstein verändert sich das Kupfer auch

während des Kochens nicht, sobald jedoch einige Tropfen Salzsäure hinzukommen, so beschlägt es sich sogleich mit dem metallisch-violetten Ueberzug.

Zinn. In einer 100fachen, mit ihrem gleichen Gewicht Salzsäure vermischten Auflösung wurde das Kupfer bei abgeschlossener Luft nicht verändert; bei der Erwärmung der Flüssigkeit bis zum Kochen bildeten sich nur Spuren von metallischem Niederschlag; in einem unverschlossenen Gefässe schlägt sich das Metall aber nach einigen Tagen in Form eines grauschwarzen Pulvers nieder. Bei verdünnteren Auflösungen, die noch nicht das 1000fache erreichen, findet gar keine Ausscheidung statt. Das Zinn unterscheidet sich dadurch bestimmt von dem Arsenik.

Blei. In einer 500fachen, mit ihrem gleichen Gewicht Salzsäure vermischten Lösung von essigsaurem Blei wurde das Kupfer bei abgeschlossener Luft nicht verändert; bei der Erwärmung der Flüssigkeit bis zum Kochen setzten sich nur einzelne kleine Flecken an; in verdünnten Lösungen verhält sich das Blei wie Zinn; bei nicht abgeschlossener Luft schlägt es sich als ein schwärzliches Pulver nieder. Bei einer Wiederholung der Versuche mit Blei und Zinn fand sich, dass sich auch aus der 100fachen Zinn- und Bleilösung, sie sei mit Salzsäure angesäuert oder nicht, auch keine Spur von den Metallen auf das Kupfer niederschlägt, wenn die Flüssigkeit sogleich zum Kochen erhitzt wird. Das Chlorblei setzt sich sogar nach dem Erkalten der Flüssigkeit in Krystallen an das Kupfer ab, ohne Spur metallischen Ueberzuges.

Wismuth. In einer 500fachen, mit ihrem gleichen Gewicht vermischten Lösung von basisch-salpetersaurem Wismuth bedeckt sich das Kupfer sogleich, auch bei abgeschlossener Luft, mit einem grauen Metallhäutchen, welches nach und nach zu kleinen blättrigen Kryställchen anwächst; bei der Erhitzung der Flüssigkeit setzt sich alles Wismuth als ein krystallinischer Anflug um das Kupfer herum, und dadurch unterscheidet es sich genau von dem Arsenik und den übrigen Metallen. Es wird auch aus sehr verdünnten Lösungen noch metallisch gefällt.

Quecksilber. Eine 1000fache, mit Salzsäure vermischte Lösung von Quecksilberchlorid bedeckte das Kupfer sogleich mit einer silberweissen Haut. Eine 50,000fache Sublimatlösung ohne Säurezusatz wirkte in der Kälte nicht auf Kupfer, bei der Erwärmung nahm es eine goldgelbe Farbe an; als hierauf Salzsäure zur kochendheissen Flüssigkeit gefügt wurde, beschlug sich das Kupfer graulich; mittels eines einfachen Mikroskops konnten kleine Quecksilberkügelchen entdeckt werden, erst bei einer 12—15000fachen Verdünnung konnte die Reaction mit unbewaffnetem Auge wahrgenommen werden.

Silber. Die 1000fache, mit Salzsäure vermischte Lösung von geschmolzenem salpetersaurem Silber ist trübe von ausgeschiedenem Chlorsilber;

das Kupfer bedeckte sich in derselben sogleich mit einem Silberhäutchen; nach 12stündiger Ruhe hatten sich kleine dendritenförmige Silberkrystalle um das Kupfer herumgesetzt, deren Volumen durch die Erhitzung der Flüssigkeit noch vermehrt wurde. Die 50,000fache Lösung ohne Salzsäure färbte das Kupfer gelblich; diese Farbe verschwand, als Salzsäure hinzugefügt wurde, jedoch schied sich kein Silber ab, erst bei einer 15—20,000fachen Verdünnung schlug sich das Silber als metallische Flecken nieder. *(Journ. f. prakt. Chem. XXIV. p.* 244—250.)

Ueber einige Verbindungen der Oxyde des Stickstoffs mit Schwefelsäure, Fluorbor, Fluorsilicium und Zinnchlorid, von Kuhlmann.

Aus einer vom Verf. mitgetheilten vorläufigen Notiz von einer noch unvollendeten grösseren Arbeit über diesen Gegenstand ergiebt sich folgendes:

Die wasserfreie Schwefelsäure tritt mit dem Stickstoffoxyd, der salpetrigen Säure, der salpetrigen Salpetersäure und der Salpetersäure $N_2O_5 + H_2O$ direct in Verbindung. Es ist nicht gelungen, die Verbindung der wasserfreien Salpetersäure mit der wasserfreien Schwefelsäure zu erhalten. Aber die Verwandtschaft der wasserfreien Schwefelsäure zu der Salpetersäure mit 1 At. Wasser ist so gross, dass, wenn man die Salpetersäure in eine mit einem Frostgemenge umgebene Flasche bringt und Schwefelsäuredampf darauf leitet, die Dämpfe der Salpetersäure sogar in der Retorte, worin sich die Schwefelsäure befindet, absorbirt werden und der Hals dieser Retorte mit weissen Krystallen sich belegt.

Die verschiedenen wasserfreien Verbindungen scheinen entsprechende wasserhaltige Verbindungen zu geben. Die Verbindung von SO_3 und von $N_2O_5 + H_2O$ gab bei der Destillation anfangs N_2O_4 und viel Sauerstoff. Bei Fortsetzung dieser Destillation geht eine Substanz über, welche fest wird und in dem Halse der Retorte weisse Krystalle bildet, und alle Entwickelung von salpetriger Salpetersäure und Sauerstoff hört auf. Die Flüssigkeit in der Retorte besitzt eine dunkelgelbe Farbe und sie entfärbt sich beim Erkalten. Mit Wasser zusammengebracht, erzeugt sie eine heftige Entwickelung von Stickstoffoxyd. Diess ist nichts Anderes als schwefelsaures Stickstoffoxyd.

Fluorbor und Fluorsilicium geben mit Stickstoffoxyd, salpetriger Säure, salpetriger Salpetersäure und Salpetersäure entsprechende Verbindungen. Keine dieser Verbindungen vereinigt sich mit dem Stickstoffoxydul.

Fluorbor und Fluorsilicium werden von concentrirter Salpetersäure in grosser Menge absorbirt. In Auflösungen verbreiten sie an der Luft weisse Dämpfe. Durch die Wirkung des Wassers wird Borsäure aus der Auflö-

sung des Fluorbors abgeschieden, aber sie erzeugt keine Abscheidung von Kieselerde, wenn man die Auflösung von Fluorsilicium anwendet. Wenn man diese zweite Auflösung mit Alkalien sättigt, so fällt keine Kieselerde nieder und das aufgelöste Fluorsilicium scheint in die Zusammensetzung der erhaltenen salinischen Substanz einzugehen. Die Verbindung von Fluorbor und von Stickstoffoxyd scheint am constantesten zu sein. Denn bei Erhizzung der Verbindungen der salpetrigen Säure entwickelt sich Sauerstoff. Das Zinnchlorid giebt mit dem Stickstoffoxyd ein krystallinisches Produkt, welches mit Leichtigkeit überdestillirt und sich durch Wasser zersetzt. Durch Zinnchlorid und salpetrige Säure, salpetrige Salpetersäure und Salpetersäure werden analoge Producte erhalten. Aber die Reaction des Zinnchlorids auf die Säuren erzeugt zugleich eine reichliche Entwickelung von Chlor und salpetriger Salpetersäure, und bei der Destillation bleibt Zinnoxyd zurück. Die am meisten Sauerstoff enthaltenden Stickstoffverbindungen scheinen durch die Wärme auf den Zustand der Verbindung des Chlorids mit Stickstoffoxyd zurückgeführt zu werden, welche unter den erwähnten Verbindungen die meiste Stabilität zeigt. *(Ann. de Chim. et de Phys. trois Sér. II; Mai* **1841.** *pag.* 116.)

Darstellung von reinem Kupferoxydul auf nassem Wege nach Böttger.

Der Verf. hat schon seit längerer Zeit zu Darstellung des Kupferoxyduls ein Verfahren angewendet, welches von dem Mitscherlich'schen in einigen Punkten abweicht: Er übergiesst frisch dargestelltes feuchtes Kupferoxydhydrat mit einer Auflösung von Milchzucker, der er etwas kohlensaures Natron zusetzt und erhitzt das Ganze bis zum Sieden. Hierbei sieht man das Gemisch die verschiedenartigsten Farbennüancen annehmen, bis nach Verlauf von wenigen Minuten ein röthlicher oder richtiger dunkelorangefarbener Niederschlag zum Vorschein kommt, der durch weiteres fortgesetztes Erhitzen unter der Flüssigkeit nicht merklich mehr verändert zu werden pflegt. Da dieser sehr fein zertheilte Niederschlag in der syrupdicken Flüssigkeit längere Zeit suspendirt bleibt, so ist es gut, das Ganze noch mit einer grossen Menge kalten Wassers zu überschütten, wodurch dann in ganz kurzer Zeit die Ablagerung des Niederschlags auf den Boden der Abrauchschale erfolgt. Gehörig ausgesüsst, getrocknet und dann geprüft, erweist sich derselbe als chemisch reines Kupferoxydulhydrat. Von concentrirter Salzsäure wird er schon bei gewöhnlicher Temperatur, ohne Rückstand, mit Leichtigkeit zu Kupferchlorür aufgelöst, durch Zusatz von Wasser aber wieder als ein schneeweiss aussehendes Oxy-

chloret ausgeschieden. Die dunkle Kupferchlorürlösung in eine Auflösung von doppelt kohlensaurem Natron geschüttet, erzeugt einen citronengelben Niederschlag von kohlensaurem Kupferoxydul. Versetzt man die Kupferchlorürlösung mit Aetzkalilösung, so scheidet sich dunkelgelb aussehendes Kupferoxydulhydrat ab und man bemerkt nicht die geringste Spur von sich abscheidendem Kupferoxydhydrat. Durch Ueberschütten von wässriger, schwefliger Säure wird das erwähnte Kupferoxydulhydrat augenblicklich in schwefligsaures Kupferoxydul von schön braunrother Farbe verwandelt, von Aetzammoniakflüssigkeit, bei Ausschluss der atmosphärischen Luft, vollständig zu wasserhell aussehendem Kupferoxydul-Ammoniak aufgelöst, das, der Luft ausgesetzt, äusserst schnell sich in prachtvoll blau aussehendes Kupferoxydammoniak verwandelt. Behandelt man das Kupferoxydulhydrat mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich metallisches Kupfer ab und schwefelsaures Kupferoxyd bleibt in Lösung.

Will man wasserfreies, prachtvoll roth aussehendes Kupferoxydul darstellen, so verfährt man am besten folgendermaassen: Ohngefähr neun Gewichtstheile (im gepressten feuchten Zustande gewogenes) frisch dargestelltes Kupferoxydhydrat (gewonnen durch Eingiessen einer gesättigten kalten Kupfervitriollösung in eine kalte Aetzkalilösung und Auspressen und Aussüssen des dabei entstehenden schön blau aussehenden Niederschlags auf einem Leinwandfilter) überschütte man mit einer aus 27 Theilen Rohrzucker und 60 Theilen Wasser bestehenden Auflösung, so zwar, dass das Kupferoxydhydrat in der Zuckerlösung beim Umschütteln suspendirt ist; dann löse man 18 Theile Aetzkali in 60 Theilen Wasser auf, füge diese jener zu, schüttle das Ganze bei mittlerer Temperatur tüchtig durcheinander und bringe es auf ein Leinwandfilter. Hierbei sieht man eine dunkelblaue Flüssigkeit durch's Filter gehen, aus der sich, bei fortwährendem Umrühren, im Wasserbade erhitzt, ein prachtvoll roth aussehender Niederschlag, wasserfreies Kupferoxydul, ausscheidet, während die Flüssigkeit eine wasserhelle Farbe annimmt. Das gehörig ausgesüsste, zwischen Fliesspapier gepresste und mit Vorsicht getrocknete Oxydul bleibt, der atmosphärischen Luft ausgesetzt, völlig unverändert. (*Ann. der Chem. und Pharm. XXXIX. p.* 176—179.)

Figuier's Verbesserung der Marsh'schen Methode.

Die Vorschläge, welche der Verf. zu Abänderung dieser nun fast zum Ueberdruss besprochenen Methode macht, sind folgende:

Man kocht die, wo nöthig vorläufig zerschnittenen, verdächtigen Sub-

stanzen in einem gläsernen Ballon im Sandbade mit schwach alkalischem Wasser 4—5 Stunden lang, lässt dann erkalten, nimmt die Fettdecke weg, und filtrirt die Flüssigkeit durch Papier. Man säuert mit ein wenig Salzsäure an, verdampft zur Trockne, löst in heissem Wasser auf, filtrirt und behandelt das Filtrat mit einem Strome gewaschenen Chlorgases so lange, bis sie sich dadurch nicht mehr trübt. Der abgeschiedene blassgelbe Niederschlag wird abfiltrirt, und die fast entfärbte, kaum noch organische Substanz enthaltende Flüssigkeit durch Aufkochen vom Chlor befreit. Hierauf wird sie in dem von Balard, Bérard und Ponzin verbesserten Apparate der Wasserstoffentwickelung unterworfen.

Dieser Apparat hat folgende Einrichtung: Eine Glasflasche mit geradem Halse von $\frac{3}{4}$ Litr. Inhalt wird mit einem doppelt durchbohrten Korke versehen. In der einen Durchbohrung steckt ein Glastrichter, dessen Rohr bis fast zum Boden der Flasche reicht, in der anderen eine 7—8 Millim. weite, rechtwinklig umgebogene, am Ende fein ausgezogene Röhre, in deren horizontalen Theil man einige Stückchen Chlorcalcium und weiter nach der Spitze zu kleine weisse Porcellanscherben bringt. Den letztern Theil der Röhre, welche von schwer schmelzbarem Glase gefertigt und mit einem Mantel von dünnem Kupferblech versehen werden muss, kann man mittels eines kleinen 1 Decim. langen und 4—5 Centim. breiten Rostes mit Kohlen zum Glühen erhitzen. — Man bringt in die Flasche etwa 50 Gr. arsenfreies Zink und dann durch den Trichter 7fach verdünnte Schwefelsäure, lässt das Wasserstoffgas sich so lange entwickeln, bis alle Luft völlig ausgetrieben ist, erhitzt dann den horizontalen Theil der Ausströmungsröhre zum Glühen und bringt nun die zu prüfende Flüss. langsam in die Flasche. Es wird sich kaum je ein bedeutendes Schäumen zeigen. — Ist Arsenik vorhanden, so bildet sich ein Metallring im Rohre hinter der erhitzten Stelle. Nimmt nach ein bis zwei Stunden (während welcher Zeit wo möglich alles Zink in der Flasche consumirt sein muss) dieser Ring nicht mehr zu, so lässt man die Röhre erkalten, überzeugt sich von der Flüchtigkeit des Anflugs und schmilzt dann das abgeschnittene Röhrenende beiderseits zu, um es als Beweismittel zu brauchen. *(Journ. de Pharm.* 1840. *p.* 614—626.*)*

Ueber schwefels. und salpeters. Quecksilberoxyd-Quecksilberjodid, Jodquecksilberkalium und Cyanquecksilber-Jodkalium, von Souville.

Wenn man Schwefels. oder Salpeters. auf Quecksilberjodür einwirken lässt, so entwickelt sich resp. schweflige und salpetrige Säure, die Hälfte des

Quecksilbers wird oxydirt und es entsteht eine Verbindung eines Quecksilberoxydsalzes mit Quecksilberjodid. Dasselbe geschieht, wenn man Quecksilberjodid anwendet, nur wird dann auch Jod entwickelt. Die schwefels. Verbindung krystallisirt verworren, sie lässt sich mit Alkohol auswaschen, wird aber durch W. zersetzt, durch blosse Erhitzung in ihre Bestandtheile zerlegt. Sie ist $= SO_3, HgO + HgI_2$. Die salpeters. Verbindung bildet perlmutterglänzende weisse Schüppchen, wird durch Wasser und Alkohol zersetzt; ist $= N_2 O_5, HgO + HgI_2$.

Bekanntlich hat Boullay drei verschiedene Verbindungen von Quecksilberjodid mit Jodkalium angenommen. Der Verf. betrachtet indessen nur die krystallisirbare Verbindung $2 HgI_2 + KI_2$ als selbstständig. Behandelt man nämlich die Verbindung HgI_2, KI_2 mit Wasser, filtrirt das abgeschiedene Quecksilberjodür ab und lässt krystallisiren, so schiesst die obige Verbindung an, gemengt mit kleinen Körnern von Jodkalium. Die sogenannte Verbindung $3 HgI_2 + KI_2$ ist eine nur in der Siedhitze bestehende Auflösung von Quecksilberjodid in der ersten, in nicht bestimmten Verhältnissen. Es gelang nicht, 3 At. Quecksilberjodid in 1 At. Jodkalium aufzulösen.

Kocht man Quecksilberjodid in einer Auflösung von Cyankalium, so wird es aufgelöst und beim Erkalten schiessen lange weisse Nadeln an. In der Mutterlauge befindet sich Jodkalium. Es schien sich also die schon von Cailliot beschriebene Verbindung von Cyanquecksilber mit Jodkalium gebildet zu haben. Die Analyse der Krystalle führte auch auf die Formel $2 HgCy_2 + KI_2$. Die Verbindung krystallisirt in schönen, glänzend weissen, in der Luft unveränderlichen, unangenehm schmeckenden, in Wasser löslichen, in Alkohol und Aether schwerlöslichen Nadeln. Bei 100—120° wird sie noch nicht zersetzt, darüber hinaus schmilzt sie und zersetzt sich unter Verflüchtigung von Quecksilber, Jodquecksilber, wenig Cyan und Hinterlassung eines Gemenges von Jodkalium und Kohle. Die Auflösung löst in der Hitze Quecksilberjodid auf, das aber beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Säuren entwickeln Blausäure und bewirken eine Fällung von Jodquecksilber. Man gewinnt die Verbindung sehr leicht durch Kochen von Quecksilberjodid mit einer Auflösung gewöhnlichen gelben Blutlaugensalzes, Abfiltration des ausgeschiedenen Eisencyanürs und Krystallisiren. *(Journ. de Pharm.* 1840. *Juill. p.* 482.)

Kleinere Mittheilungen.

Verfälschungen des milchsauren Eisens. Louradour giebt an, dass dieses neue Präparat bereits verfälcht im Handel vorkomme und zwar mit efflorescirtem oder durch Alkohol gefällten Eisenvitriol, mit Stärke und mit Milchzucker. Die ersten beiden sind in der Auflösung leicht durch

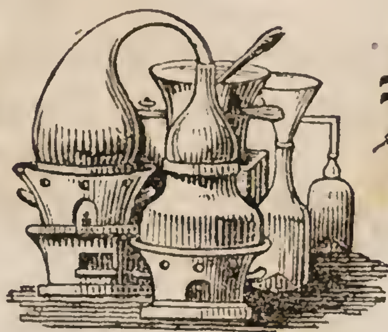
Barytsalze und durch Jod nachzuweisen. Der Milchzucker hat aber gleiche Löslichkeitsverhältnisse wie das milchs. Eisen; um ihn nachzuweisen, muss man etwa 2 Gr. des verdächtigen Salzes mit 30 Gr. Salpeters. kochen, bis Alles auf 6—7 Gr. verdampft ist. War das Salz rein, so bleibt die Flüss. beim Erkalten klar; enthielt es Milchzucker, so trübt sich die Lösung durch abgeschiedene Schleimsäure. — Am besten ist es, nicht das pulverige, sondern nur das in krystallinischen Platten vorkommende milchs. Eisen zuzulassen. *(Journ. de Pharm.* 1840. *Juill. p.* 482.*)*

Rosinen. Da der wachsartige Ueberzug der Beeren das Trocknen der Weintrauben sehr erschwert, so entfernen die Bauern in der Provence denselben durch mehrmaliges Eintauchen in kochende alkalische Lauge. Indessen bleibt davon etwas Kali auf den Trauben zurück und macht sie hygrometrisch, vermehrt auch die Quantität des darin enthaltenen weinsauren Kali's. Hugoulin hat vorgeschlagen, die Behandlung mit Alkalien zwar beizubehalten, aber die Trauben dann mit angesäuertem und zuletzt reinem Wasser zu waschen. Man werde so ein den besten Traubenrosinen von Malaga gleiches Produkt erhalten. *(Journ. de Pharm.* 1840. *p.* 585.)

Persoz über unterschweflige Säure. In Bezug auf die Geschichte dieser S. und der neuen Säure von Langlois sind noch folgende Versuche von Persoz zu erwähnen: Erhitzt man 8 Th. Schwefel mit 10 Th. kohlens. Kali, lässt die geschmolzene Masse erkalten, pulverisirt und erschöpft sie mit Alkohol von 40°, so bleibt ein pulveriger Rückstand, welcher in der Hitze Schwefel entwickelt, durch Salpeters. unter Absatz von Schwefel in schwefels. Kali verwandelt wird. Die in diesem Salze enthaltene Säure lässt sich nach Persoz isoliren, wenn man sie an Bleioxyd bindet, das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat im *Vacuo* abdampft. Man erhält eine schwere, farblose Flüssigkeit, welche in der Hitze in Schwefel und schweflige S. zerfällt, kohlens. Salze zersetzt, von leicht reducirbaren Körpern zersetzt wird. (*J. de Ph.* 1840. *p.* 262—263.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



11. Decbr. 1841. №. 56.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Parnell über die Zusammensetzung des Inulins.

Bekanntlich hat Mulder (C. 1838. S. 504) gefunden, dass das Inulin dem Stärkmehl gleich zusammengesetzt sei. Die Versuche des Verf. scheinen zwar im Wassergehalte des freien Inulins sowohl, als der Bleiverbindungen Abweichungen zu zeigen; doch ist noch die Frage, ob letztere nicht Gemenge sind. Die Analyse der Verbindung mit 3 At. Pb O kommt sehr nahe mit einigen von Payen angestellten (C. 1838. S. 86) überein. Der Verf. nimmt übrigens weder auf Mulder's noch Payen's Arbeiten Rücksicht.

Der Verf. stellte sein Inulin aus frischer Dahlienwurzel dar, welche er von der Rinde befreite, spaltete, in kaltem W. macerirte, dann in etwa 5 Th W. 1½ St. lang kochte. Das klare Filtrat wurde bis zu Erscheinung eines Häutchens verdampft, dann sich selbst überlassen. Das abgesetzte weisse Pulver wurde gewaschen und getrocknet. Es war gummiartig, durchsichtig, leicht pulverisirbar, geschmacklos, in kaltem W. wenig, in heissem leicht löslich; aus der wässrigen Lösung durch Alkohol fällbar. Es bestand aus:

C	43,95	44,07	43,90	24	= 1834,5	43,71
H	6,34	6,45	6,41	42	= 262,0	6,25
O	49,71	49,48	49,69	21	= 2100,0	50,04
	100,00	100,00	100,00		4196,5	100,00

Durch neutr. und bas. essigs. Blei wird Inulinlösung nicht gefällt; aber nach Ammoniakzusatz entsteht ein Niederschlag. Man erhielt so (mit neutr. oder bas. essigs. Blei?) zwei Niederschläge von verschiedener Zusammensetzung.

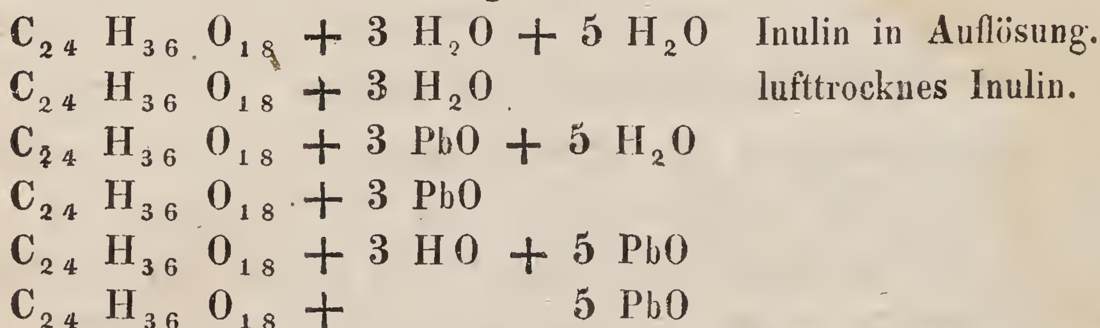
Der erste Niederschlag bestand aus:

C	16,65	24 =	1834,4	16,42
H	2,44	42 =	262,0	2,35
O	18,48	21 =	2100,0	18,81
Pb O	62,43	5 =	6972,5	62,42
	100,00		11168,9	100,00

Der zweite dagegen aus:

C	22,46	24 =	1834,4	22,81
H	2,94	36 =	224,6	2,79
O	23,37	18 =	1800,0	22,38
Pb O	51,23	3 =	4183,5	52,02
	100,00		8042,5	100,00

Letzterer Niederschlag enthält im lufttrocknen Zustande noch 7,0 p. c. (über 5 At.) W., die bei 100° oder im *Vacuo* über Schwefels. fortgehen. Der erste Niederschlag giebt unter gleichen Umständen 2 p. c. Wasser ab. Hiernach construirt der Verf. folgende Reihe:



$C_{24}\ H_{36}\ O_{18} + 3\ H_2O + 5\ H_2O$ Inulin in Auflösung.

$C_{24}\ H_{36}\ O_{18} + 3\ H_2O$ lufttrocknes Inulin.

$C_{24}\ H_{36}\ O_{18} + 3\ PbO + 5\ H_2O$

$C_{24}\ H_{36}\ O_{18} + 3\ PbO$

$C_{24}\ H_{36}\ O_{18} + 3\ HO + 5\ PbO$

$C_{24}\ H_{36}\ O_{18} + 5\ PbO$

Vielleicht unterscheiden sich das gummiartige und das pulverige Inulin durch die Art, wie sie die Wasseratome gebunden halten. *(Ann der Chemie und Pharm. XXXIX. p.* 213—216.*)*

Parnell, über das Schwefelcyan.

Der Verf. hat bei wiederholten Analysen des durch Chlor aus Schwefelcyankalium abgeschiednen Schwefelcyans (bei 100° getrocknet) immer 0,9 bis 0,96 p, c. Wasserstoff, 19,9—22 p. c. Kohlenstoff und 52,6 Schwefel erhalten. Der Wasserstoffgehalt würde auf die Formel $S_4\ C_4\ N_4\ H_2$ führen. Um zu entscheiden, ob diese Körper * wirklich das Radikal der Schwe-

* Liebig erhielt aus demselben Körper früher 0,48 H, 55,8—56 S. Ein Versuch von Gundlach gab 20,7 C und 47,3 S. L. bemerkt, dass er Parnell's Versuche weniger deshalb mittheile, weil er sie für ganz richtig halte, sondern um wieder auf den durch Chlor aus Schwefelcyankalium abgeschiedenen, wegen der wasserzersetzenden Wirkung des Chlors offenbar nicht constant zusammengesetzten Körper aufmerksam zu machen. Mit Chlor und W.

felcyanverbindungen sei, müsste man einige Schwefelcyanmetalle auf Wasserstoffgehalt untersuchen.

Das basische Schwefelcyanblei enthielt 0,39 H, 4,20 C, 73,74 — 73,85 Pb; das Schwefelcyansilber lieferte nur 0,05 H, was offenbar nur von hygrom. Feuchtigkeit herrührt. Die basische Bleiverbindung ist daher wohl $PbSCy_2 + PbO, H_2O$. [Dass das basische Schwefelblei Wasser enthält, geht nach Liebig auch daraus hervor, dass es bei trockner Destillation kohlens. Ammoniak giebt.]

Der Verf. nimmt nun für den durch Chlor und Salpeters. aus Schwefelcyankalium abgeschiedenen Körper folgende Zusammensetzung an:

S	52,29	12 =	2414,00	53,27
C	20,66	12 =	917,22	20,24
H	0,92	6 =	37,43	0,83
N		12 =	1062,24	23,45
O		1 =	100,00	2,21
			4530,89	100,00

6 At. Schwefelcyankalium geben, unter Aufnahme von 12 At. Chlor und 3 Wasser, 6 Chlorkalium, 2 Sauerstoff und 1 Aeq. des neuen Körpers. Der Sauerstoff verschwindet wieder, indem sich Schwefels. und Cyans. bildet. Bei der Bildung des neuen Körpers durch Salpetersäure entstehen aus 6 Schwefelcyankalium, 6 Salpeters. und 6 Wasser zunächst 6 salpeters. Kali und 6 Schwefelcyanwasserstoff, welche letztere unter Aufnahme von 4O 1 Aeq. des neuen Körpers und 3 H_2O geben.

Ueber die Einwirkung der Alkalien auf dieses sogenannte Schwefelcyan ergab sich aus des Verf. Versuchen Folgendes: Digerirt man 3 Th. Schwefelcyan mit ohngefähr 4 Th. Kali und 20 — 25 Th. Wasser, so löst sich eine Portion sogleich auf, die andere bildet bei gelindem Erwärmen eine röthlichgelbe Auflösung, aus welcher Säuren einen gelben Niederschlag abscheiden, der ein Gemenge von zwei Substanzen, einer hell citrongelben und einer braunen, fast schwarzen, ist. Ist das Schwefelcyan im Ueberschuss vorhanden, so wird es entweder nicht völlig aufgelöst, oder wenn diess der Fall

in Berührung zerlegt sich derselbe in Schwefels., Salzs., Kohlens. und Ammoniak. In trocknem Chlorgas gelinde erwärmt, verliert er fast allen Wasserstoff und giebt dann durch Destill. fast keine Blausäure. Im unreinen Zustande erhitzt, entwickelt er zuweilen Ammoniak. Am reinsten erhält man ihn durch Auflösen in Schwefels. und Fällen durch Wasser. In Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium löst er sich auf, Säuren fällen aus der Lösung einen weissen, schleimigen Körper, dessen Schwefelgehalt von dem des Schwefelcyans sehr abweicht; dabei scheint sich Mellonkalium und Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium zu bilden.

ist, so enthält der durch Säuren erzeugte Niederschlag unverändertes Schwefelcyan; ist das Alkali dagegen überschüssig, so ist die Zersetzung vollständiger, der Niederschlag ist heller gefärbt und scheint weniger dicht als im ersteren Falle zu sein. Die Dauer der Digestion hat ebenfalls merklichen Einfluss auf das Resultat; je länger sie (in gewissen Grenzen) fortgesetzt wird, desto vollkommener ist die Einwirkung. Endlich influirt noch die Bereitungsweise des Schwefelcyans, insofern das mittelst Chlor dargestellte bei dem Beginn der Einwirkung roth, das mittelst Salpetersäure bereitete aber gelb wird.

Zu ihrer Darstellung verfährt man am besten auf folgende Art. Es werden 3 Th. Schwefelcyan (das mittelst Salpetersäure dargestellte ist vorzuziehen) und 4 Th. Kali oder 1 Th. Schwefelcyan und 27 — 28 Th. einer Kalilauge von 1,06 spec. Gewicht drei Stunden lang gelinde (auf 48°C.) erwärmt und dann eine halbe Stunde im Sieden erhalten. Es löst sich alles auf und beim Erkalten scheidet sich eine geringe Quantität der schwarzen Materie ab, die abfiltrirt werden muss. Das Filtrat versetzt man mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, wodurch das erwähnte Gemenge bald mit schön citrongelber, häufiger aber mit dunklerer Farbe gefällt wird. Es wird auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, bis alles Chlorkalium oder schwefelsaures Kali entfernt ist, und hernach zur weiteren Reinigung in heissem Alkohol gelöst. Aus der filtrirten alkoholischen Lösung erhält man beim Verdampfen die Substanz ganz rein in der Gestalt eines citrongelben, krystallinischen Pulvers.

Es schmeckt stark bitter und scharf, was aber, seiner geringen Löslichkeit wegen, nicht augenblicklich zu bemerken ist; es verdickt den Speichel und der Staub verursacht Niessen. Es erfordert mehr als 1000 Th. kalten Wassers zur Auflösung; kochendes Wasser löst 2,36 p. c., kalter Alkohol 4 p. c., kochender ohngefähr 14 p. c. Holzgeist löst ohngefähr so viel auf, als Alkohol. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt der Schwefel und eine braune Substanz bleibt zurück, die aber in starker Hitze völlig verschwindet; beim Erhitzen in einer Röhre entweicht Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, unter Rücklassung derselben braunen Substanz. Die Verbindung ist löslich ohne Veränderung in concentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch Zusatz von Wasser wieder gefällt. Salpetersäure zersetzt sie vollständig, unter Bildung von Schwefelsäure, Kohlensäure und salpetriger Säure. In Salzsäure ist sie ohne Veränderung ein wenig löslich.

Verdampft man die alkoholische Auflösung, so scheinen sich Krystalle zu bilden, was indessen von einem auf der Oberfläche entstehenden Häutchen herrührt, das dieses Aussehen besitzt. Die concentrirte Auflösung in Alko-

hol oder Holzgeit wird durch Wasser gefällt. Die Auflösungen sind gelb und röthen nach einiger Zeit schwach Lackmus. Nach ihrem Verhalten gegen Metalloxyde und der Art ihrer Bildung ist diese Verbindung eine Säure. Alle ihre Salze sind gefärbt, entweder gelb, braun oder schwarz; sie sind unkrystallisirbar und die löslichen werden theilweise beim Verdampfen zersetzt; es war aus diesem Grunde nicht möglich, ein lösliches Salz in zur Analyse geeignetem Zustande zu erhalten; die untersuchten unlöslichen Salze enthalten einen grossen Ueberschuss von Säure.

Die freie Säure, welche der Verf. Thiocyanwasserstoffsäure nennt, besteht aus:

S	55,16	12 =	2414,0	55,64
C	17,59	10 =	764,3	17,61
N	20,37	10 =	885,2	20,42
H	1,76	12 =	74,8	1,72
O	5,12	2 =	200,0	4,61
	100,00		4338,3	100,00

Der Verf. schreibt die Formel $S_{12}Cy_{10}$, $H_8 + 2aq.$ oder Thcy, $H_8 + 2aq.$

Thiocyanmetalle. Die alkalische Reaction von Kali, Natron, Ammoniak und Baryt kann nicht völlig durch einen Ueberschuss dieser Säure aufgehoben werden, obschon die reinen Salze neutral sind. Die kohlensauren Alkalien werden davon bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt, beim Kochen entweicht Kohlensäure, indem sich das Alkalisalz bildet. Die Auflösungen der Säure in Kali oder Natron hinterlassen beim Verdampten gelbe, nicht krystallinische Rückstände. Digerirt man die Säure einige Zeit mit Ammoniak, filtrirt und verdampft über Schwefelsäure im leeren Raum, so erhält man ein gelbes, amorphes, in Wasser lösliches Salz, das weder sauer noch basisch reagirt und intensiv bitter schmeckt; es setzt sich aber, obschon es anfangs stark alkalisch war, beim Verdampfen freie Säure ab.

Die Säure wurde mit Barytwasser digerirt und, zur Abscheidung des überschüssigen Baryts, Kohlensäure durch die Auflösung geleitet. Die gelbe Auflösung lieferte beim Verdampfen ein mit Krystallen von Barythydrat gemischtes, gelbes Salz.

Eine Auflösung der Säure erzeugt in Auflösungen von Magnesia-, Eisen-, Mangan-, Zink- oder Nickelsalzen keinen Niederschlag.

Eine Auflösung der Säure bringt in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd einen ocherbraunen Niederschlag hervor. Der Niederschlag wird durch Salz-, Salpeter- und concentrirte Schwefelsäure zersetzt, auch durch Schwefelwasserstoffsäure, indem die Thiocyanwasserstoffsäure frei wird. Durch Alkalien wird er schwarz, indem ein alkalisches Thiocyanid entsteht; die schwarze oder braune Substanz scheint ein basisches Salz zu seyn. Beim

Erhitzen des Thiocyankupfers in einer Röhre entweicht Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Cyansäure unter Rücklassung von Schwefelkupfer.

Neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd werden durch Auflösungen von Thiocyanwasserstoffsäure gelb gefällt; der Niederschlag wird durch stärkere Säuren und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, indem im letzteren Fall die Säure unverändert abgeschieden wird. Beim Erhitzen in einer Röhre liefert er ähnliche Produkte, wie die Kupferverbindung, nämlich Cyansäure, Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Schwefelblei. Er enthält einen grossen Ueberschuss von Säure. Zwei Verbrennungen gaben 8,62 und 8,72 p. c. Kohlenstoff und 0,49 — 0,50 p. c. Wasserstoff. Nach der Formel Thcy 4 Pb + 4 aq. sollte die Verbindung 7,90 Kohlenstoff, 0,51 Wasserstoff und 53,40 Blei enthalten. Das Thiocyanblei wird, ähnlich, wie die Kupferverbindung, durch Alkalien geschwärzt, indem sich ein basisches Salz bildet.

Das Verhalten einer Auflösung von Thiocyanwasserstoffsäure gegen salpetersaures Silberoxyd ist charakteristisch, insofern man dadurch 1 Th. Säure in 10,000 Th. Wasser entdecken kann. Beim Vermischen der Auflösungen entsteht ein flockiger gelber Niederschlag, der nach kurzer Zeit oder sogleich beim Erwärmen zusammenballt und eine schwarze Farbe annimmt, ohne Entwickelung von Gas oder Cyangeruch. Behandelt man den schwarzen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, so wird die Säure frei, indem sich Schwefelsilber bildet. Von concentrirter Schwefelsäure wird er nicht zersetzt; mit verdünnter Säure erzeugt sich schwefelsaures Silberoxyd und die Säure wird abgeschieden. Das Thiocyansilber löst sich unter Zersetzung in Salpetersäure; beim Erhitzen mit Salzsäure entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Versetzt man eine salzsäurehaltige Auflösung von Thiocyanwasserstoffsäure mit salpetersaurem Silberoxyd, so fällt zuerst Thiocyansilber nieder. Es ist unlöslich in Ammoniak. Die Analyse gab 70,14 Ag und 16,01 S. Die Formel Thcy, 4 Ag + 4 AgO verlangt 70,78 Ag und 15,80 S.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd und von Sublimat wird durch die wässrige Lösung der Säure gefällt. Der anfangs weisse Niederschlag wird beim Erhitzen gelb. Er verhält sich der Kupfer- und Bleiverbindung ähnlich, insofern er durch Alkalien in ein basisches Salz zersetzt wird und beim Erhitzen ähnliche Produkte liefert. Salpetersäure erzeugt damit augenblicklich einen weissen Körper, der von dieser Säure allein nicht weiter verändert wird, bei Zusatz von Salzsäure sich aber augenblicklich auflöst. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt damit einen schwarzen Niederschlag. Platin- und Zinnchlorid werden durch die Auflösung der Säure gelb gefällt.

Die beim Erkalten einer Auflösung von Schwefelcyan in Alkalien abgeschiedene schwarze Substanz, welche dem Paracyan sehr ähnlich ist, bleibt

auch zurück, wenn man den unlöslichen braunen Niederschlag weiter mit Alkali behandelt, wobei noch mehr Thiocyanwasserstoffs. entsteht. — Die Thiocyanwasserstoffs. bildet sich auch durch Baryt und kohlens. Alkalien; durch Ammoniak ebenfalls. Bei der Bildung durch Kali entsteht auch Schwefelkalium und eine Spur schwefligs. Kali als Nebenprodukte.

Die Thiocyanwasserstoffs. entsteht auch durch Behandlung von Schwefelcyan mit Chlor und Salpeters.; der gelbe Niederschlag, der Chlor in einer verd. Lösung von Schwefelcyankalium erzeugt, ist Thiocyanwasserstoffsäure. Das durch Salpeters. bereitete Schwefelcyan wird durch Alkalien gelb, weil sich das Schwefelcyan unter Zurücklassung von Thiocyanwasserstoffs. zuerst auflöst. (*Ann. der Chem. u. Pharm. XXXIX. p.* 198—212.)

Ueber das Gelbwerden des Bleicerats, *Ungt. plumbicum Ph. Bor.*, von Hofap. A. Hirschberg in Sondershausen.

Die mannigfachen Vorschläge, dem Gelbwerden des Bleicerats vorzubeugen, oder wenn dieser Uebelstand bereits eingetreten, demselben wieder abzuhelfen, beweisen zur Genüge, dass solcher, neuerdings geleugneter Fall, oft eintrete. Das Pharm. Centralblatt hat über diesen Punkt eine Literatur aufzuweisen, welche sich durch die Jahrgänge 1836, 37, 38, 39 und 41 erstreckt und den Grund des Uebels bald in der Beschaffenheit des angewandten Fettes, bald in der des Bleiessigs, endlich in der Qualität der zur Bereitung des Cerats verwandten Gefässe und des Wassers sucht.

Bei nicht eigentlich chemischen Präparaten ist es wohl Pflicht des Apothekers, die Vorschriften der Pharmacopoe so genau als nur irgend möglich zu befolgen, da dieselbe vorzugsweise solche Mischungen vorschreibt, deren Zweckmässigkeit sich in der ärztlichen Anwendung bewährt hat, bei deren Beurtheilung also nicht immer der Maasstab angelegt werden darf, den die theoretische Chemie darbietet. —

Da bei der Heilwirkung der Salben überhaupt, nächst ihren Bestandtheilen, auch ihre Consistenz in Betracht kommt, so möchte die Heilwirkung des Bleicerats durch den von Schmidt (Centr. Bl. 1836. pag. 637) vorgeschlagenen Zusatz von *Ungt. cereum*, abgesehen von der Nutzlosigkeit desselben, so wie durch Substituirung des *Ungt. simplex* durch *Adeps suillus rec.* nach Müller (Centr. Bl. 1839. pag. 63) wohl modifizirt werden. Ein Gleiches gilt von dem Zusatze von *Gumm. arabicum* nach Feld (Centr. Bl. 1837. pag. 541). Letzterer Vorschlag ist um so verwerflicher, als *Gumm. arabicum* bekanntlich mit dem Bleisalze des *Acet. plumbic.* eine unlösliche Verbindung eingeht. — Es kann ferner nicht statthaft erscheinen an

die Stelle des vorschriftsmässig zum *Ungt. simpl.* zu verwendenden gewaschenen *Adeps suillus*, älteres, bereits ranzig werdendes, anzuwenden, wenn gleich Letzteres das Gelbwerden des Cerats verhindern sollte.

Eine zweite Ursache der ebengenannten Veränderung ist in der chemischen Constitution des *Acet. plumbicum Ph. Bor.* gesucht worden und ist man von dem Gesichtspunkte ausgegangen: derselbe müsse in seiner Mischung der Zusammensetzung entsprechen, für deren Ausdruck man die von der Pharmacopoe gewählte Benennung *Liquor subacetatis plumbici* ansieht, während die Herausgeber der Pharmacopoe, nach einem schon älteren Ausspruche von Mitscherlich, durch jene Benennung wohl Ausnahmsweise mehr ein ohngefähres Bild von der chemischen Constitution dieser Flüssigkeit zu geben, als durch dieselbe ihre wahre chemische Beschaffenheit auszudrücken beabsichtige. Die in der Pharmacopoe vorgeschriebene, anscheinend zu grosse, Menge Bleiglätte bei Bereitung des Bleiessigs, insofern derselbe der oben angeführten Benennung in der That entsprechen soll, hat nämlich nach Mitscherlich's Ausspruch den Zweck, ein Präparat zu erzielen, welches bei Vermischen mit destill. Wasser ein basisches Salz ausscheide, das jenen weichen schuppigen Aggregatzustand besitzt, der bei der medizinischen Anwendung des Bleiwassers (und des Bleicerats) der kranken Oberhaut so wohl thut. — Ob es nun räthlich, nach dem Vorschlage von Vassmer (Central Bl. **1841.** pag. **631**) die Menge der Glätte zu vermindern, oder nach Zeller (Central Bl. **1836.** pag. **494**) und Bolle (Central Bl. **1838.** pag. **399**) durch Zusatz von Essigsäure die schädliche Basicität des Bleiessigs zu vermindern oder endlich nach Zeller und Vassmer (a. a. O.) durch Säurezusatz ein bereits gelbgewordenes Cerat wieder zu bleichen, ein Mittel, das auch bereits Richter (Central Bl. **1838.** pag. **142**) als ungenügend und schädlich erkannt, muss dahin gestellt bleiben. — Es ist gewiss, dass der grössere oder geringere Bleigehalt des Bleiessigs davon abhänge, ob man die Bleizuckerlösung längere oder kürzere Zeit mit der Glätte in Berührung lässt, aber wenn man sich hier genau an die Pharmacopoe hält, welche vorschreibt: dies so lange fortzusetzen, bis die rothe Farbe des Bodensatzes ganz verschwunden sein wird, so dürfte man bei Anwendung von geschlämmter Bleiglätte dies Ziel bereits in einigen Stunden erreicht haben. Um dann die mögliche Uebersättigung des Bleisalzes zu verhindern ist es aber zweckmässig, die Flüssigkeit bald vom Bodensatze zu decantiren und später, vor Luftzutritt geschützt, zu filtriren. Das so erhaltene Präparat wird der Intention der Pharmacopoe jedenfalls entsprechen, das verlangte spec. Gewicht besitzen und das Gelbwerden des Cerats nicht veranlassen.

Buchner (Central Bl. **1836.** pag. **494**) und nach ihm Leder (Cen

tral Bl. 1838. pag. 330) haben zuerst auf, wie es scheint, später nicht allgemein beachtete, Umstände hingewiesen, die den genannten Missstand stets herbeiführen. BUCHNER machte nämlich auf den Eisen- und Mangan-Gehalt der Glätte aufmerksam, und LEDER untersuchte hierauf auch das zum *Ungt. simplex* verwandte Wasser und findet, dass bei Anwendung von destillirtem Wasser statt gewöhnlichem (eine in Beziehung auf die medizinische Wirksamkeit gewiss indifferente Abänderung der gesetzlichen Vorschrift) und unter Vermeidung metallner Geräthschaften, das mit ausgewaschenem Fett, und reinem weissem Wachs bereitete Cerat stets weiss gerathe und lange Zeit so bleibe. Sowohl der Eisen- als der Kalkgehalt des gewöhnlichen Wassers sollen nach LEDER das Gelbwerden veranlassen. SCHRÖTER's Erfahrung (Central Bl. 1841. pag. 690) bestätigt dies hinsichtlich der bei der Arbeit gebrauchten eisernen Spatel. —

Ich selbst habe seit mehreren Jahren das Bleicerat mit destillirtem Wasser, übrigens streng nach der Pharmacopoe bereitet und bin zu dem Resultate gelangt, dass bei Anwendung von untadelhaftem *Adeps suillus*, sorgfältiger Vermeidung einer zu hohen Temperatur beim Schmelzen der Salbe, so wie von eisernen Spateln und sonstigen metallenen Geräthen, das Bleicerat stets weiss ausfällt und selbst nach Monaten (und eine ältere Salbe soll billiger Weise nicht dispensirt werden) sich so erhalten hatte, während das mit gewöhnlichem Wasser bereitete Cerat über kurz oder lang gelb wurde. Ferner machte ich die, der LEDER'schen Ansicht zur Stütze dienende, Bemerkung, dass bei der gewöhnlich in braunen Büchsen stattfindenden Aufbewahrung der Salben, an den blasigen Stellen der eisenhaltigen Glasur zuweilen ein gelber Punkt im Cerat entstand, der sich strahlenförmig durch die ganze Masse verbreitete, weshalb Porzellan oder Fayence-Büchsen zur Aufbewahrung des Bleicerats vorzuziehen sind; endlich dass ein frisch bereitet zuweilen grauweiss erscheinendes Cerat durch Hinstellen an einen kühlen und dunkeln Ort in kurzer Zeit eine blendend weisse Farbe annimmt. *(Originalmittheilung.)*

Ueber Kirschlorbeerwasser, von H. BISCHOFF in Zwickau.

In der zu Schneeberg Ende August dieses Jahres abgehaltenen General-Versammlung des Erzgebirgischen Apotheker-Vereins theilte Apotheker BISCHOFF von Zwickau einige Beobachtungen über eine beträchtliche Verschiedenheit im Cyan- oder Blausäure-Gehalt des Kirschlorbeerwassers mit. Verfasser destillirte im Jahre 1839, nach der neueren Sächsischen Pharmacopoe, eine Mischung von $\frac{1}{4}$ Theil Weingeist, und der dazu nöthigen Menge

Wassers über 2 Theile, im Monat Juli frisch gesammelter und zerschnittener Kirschlorbeerblätter, mit Vorsicht über freiem Feuer, um 3 Theile destillirten Wassers zu erhalten.

Um den Cyanwasserstoffgehalt des untadelhaften Destillats zu ermitteln, versetzte man dasselbe, nach bekannter Methode, mit einer hinreichenden Menge von salpetersaurem Silberoxydammoniak, fällte das gebildete Cyansilber durch Salpetersäure, und trocknete den erhaltenen Niederschlag, nachdem man ihn gehörig ausgewaschen, so lange aus, bis er nichts mehr an Gewicht verlor. Auf diese Weise erhielt man aus vier Unzen des gewonnenen Kirschlorbeerwassers, 3,793 Gran trockenen Cyansilbers, welche entsprechen: 0,773 Gran Cyanwasserstoff. Eine Unze enthält demnach 0,193 Gran Cyanwasserstoff, welche aequivalent sind 0,948 Gran Cyansilber. Die Sächsische Pharmacopoe giebt an, dass vier Unzen Kirschlorbeerwasser 4,000 Gran wenigstens an Cyansilber geben sollen, die gleich sind 0,817 Gran wasserleerer Blausäure; in jeder Unze sollen 0,204 Gran dieser Säure enthalten sein, oder an Cyansilber 1,000 Gran geben. Es ergiebt sich hieraus, dass in jeder Unze 0,0105 Gran wasserleerer Blausäure weniger enthalten waren, als das Minimum der in der Vorschrift enthaltenen Angabe, oder dass jede Unze Wasser, 0,0517 Gran Cyansilber zu wenig lieferten.

Abermals im Monat Juli 1841 wurde eine Partie frischer Kirschlorbeerblätter von demselben Standorte bezogen, und in dem vorerwähnten Verhältnisse, unter Beobachtung derselben Vorsichtsmaassregeln, so wie in demselben Apparate einer Destillation über freiem Feuer unterworfen.

Die Bestimmung des Cyanwasserstoffgehalts in dem erhaltenen Produkte wurde auf die beschriebene Weise vorgenommen, wobei sich ergab, dass aus vier Unzen Wasser erhalten wurden: 7,500 Gran Cyansilber; diese entsprechen an Gewicht 1,529 Gran Cyanwasserstoff. In jeder Unze ist demnach 0,382 Gran Cyanwasserstoff enthalten, welche gleich sind 1,875 Gran Cyansilber, mit Berücksichtigung der letzten Decimalstelle nur 1,872 Gran.

Es folgt hieraus, dass jede Unze Kirschlorbeerwasser 0,178 Gran Cyanwasserstoff mehr enthielt, als das Minimum der Angabe der Pharmacopoe besagt, oder dass jede Unze Wasser 0,875 Gran Cyansilber zu viel lieferte, und dass mithin dieses Wasser die Hälfte mehr wasserleerer Blausäure enthielt, als das Maximum von 5 Gran Cyansilber auf vier Unzen Wasser. Eine so grosse Verschiedenheit in den erhaltenen Resultaten, bedingte einigen Zweifel über deren Richtigkeit. Es wurde daher die Bestimmung nochmals mit einer abgeänderten Menge Wasser wiederholt, wobei aber das Ergebniss genau dasselbe war.

Ferner wurde eine anderweite Destillation im darauf folgenden Monate August vorgenommen, die dazu nöthigen Blätter aber aus einer anderen Ge-

gend bezogen. Die Untersuchung ergab nahe wie die vorhergehende, 7,600 Gran Cyansilber auf vier Unzen Wasser. Auch von Seiten mehrerer Collegen wurde der grösser als gewöhnliche Gehalt von Cyanwasserstoff der im Jahre 1841 gesammelten Kirschlorbeerblätter, jedoch ohne nähere Bestimmung, bestätigt; dass dieser Gehalt um das doppelte sogar steigen und fallen kann, ist aus einer Vergleichung obiger Beobachtungen aus den Jahren 1839 und 41 zu ersehen. Wenn man auch nicht im Stande ist, die Wirkungen eines so beliebten Heilmittels dem Cyanwasserstoffgehalte allein zuzuschreiben, so ist es doch ausser allem Zweifel, dass dem Arzte eine so grosse Veränderlichkeit in der Gegenwart eines heroisch wirkenden Mittels nicht gleichgültig seyn kann. Ausserdem ist der gewissenhaft nach der gesetzlichen Vorschrift arbeitende Apotheker in Zweifel gelassen, ob er das vorgeschriebene Verhältniss der Blätter zu der zu erhaltenden Menge des Destillats, oder den angegebenen Cyanwasserstoffgehalt zu berücksichtigen habe.

Es scheint demnach wohl angemessen, um diese Uebelstände zu beseitigen, ein stets gleichförmiges Präparat zu erzielen, auch wahrscheinlich manchen Klagen über Unzuverlässigkeit der Wirkungen dieses Arzneikörpers zu begegnen, festzusetzen, dass, um ein concentrirteres Wasser zu erhalten, man z. B. von 1 Pfd. Blätter nur 1 Pfd. Wasser abzöge, dessen Blausäuregehalt man genau erforschte, und dieses alsdann durch Verdünnung auf den genau zu bestimmenden Cyangehalt zurückführte, welches eine einfache Berechnung ergeben würde. Ueberflüssig möchte dabei sein, eine Differenz, wie sie jetzt besteht, von $\frac{1}{4}$ mehr oder $\frac{1}{5}$ weniger beliebig zu gestatten. Die leichte Ausführbarkeit der Untersuchung, so wie ihre anerkannt zuverlässige Genauigkeit, als auch die schon häufig erwähnte Veränderlichkeit im Cyangehalte der Kirschlorbeerblätter, lassen es auffallend erscheinen, dass man auf eine ähnliche genaue Bestimmung nicht früher schon Rücksicht genommen hat. *(Originalmittheilung.)*

Ueber eine falsche *China Loxa*, von Mangini.

Die Rede ist hier von jener Rinde, die man bereits seit längerer Zeit in Spanien als *cascarilla peruviana*, in Deutschland als dunkle Ten-China *(china pseudo-loxa)* von der ächten Loxa unterscheidet und in diesen beiden Ländern auch als untauglich verworfen, in Frankreich und anderwärts aber bis heute oft mit der wahren Loxa verwechselt hat. Der Verf. nimmt davon Veranlassung, die Rinde noch einmal genau zu beschreiben. Er leitet dieselbe von der *Cinchona nitida* ab; Ruiz hielt diese anfangs für die Mutterpflanze der ächten *China loxa*, ging aber später selbst davon zurück, und

giebt von der Rinde jener *Cinchona* unter dem Namen *cascarilla officinal* eine Beschreibung, die mit unserer Rinde vollkommen übereinstimmt; eine gleiche Uebereinstimmung zeigt die Beschreibung derselben Rinde durch LAMBERT (unter dem Namen *cascarilla loxa peruviana):* auch BERGENS Angaben bestätigen diese Vermuthung, trotz BATKA's abweichenden Ansichten. Die Rinde kommt aus Peru in Kisten von 100 — 150 Pfd. netto oder in Suronen von 80 — 100 Pfd. Sie ist stets gerollt, die Röhren 0,005 bis 0,025 M. im Durchmesser, 0,11 — 0,33 M. lang, die Rinde selbst 0,001 bis 0,05 M. dick. Die Röhren sind fast nie gerade, sondern gebogen und gewunden, häufig in der Mitte oder an einem Ende wie aufgeblasen. Die Waare im Ganzen sehr rein. Die äussere Fläche der Rinde ist häufig mit Flechten bedeckt, die Oberhaut sehr dünn, fest anhängend, mit Transversalrissen versehn, die aber fast nie vollständige Ringe bilden, auch weniger Parallelismus zeigen, als bei der wahren Loxa. Ausserdem kommen wenig Längenrisse und Spalten vor. Nur bei der jüngsten Rinde ist die Oberhaut fast glatt. Die Farbe ist gelblichweiss, bläulichgrau, schwarzgelb mit kreideweissen Flecken. Die innere Fläche ist meist uneben, nie so glatt und sammetartig, wie bei der ächten Loxa, von Farbe rostgelb, selten röthlich, nicht glänzend. Der Länge nach bricht sich die Rinde leicht, der Bruch ist glatt, gelblichzimmtfarbig, aber nach der Oberhaut zu immer dunkler werdend; der Querbruch ist nur bei den jüngern Rinden glatt; eine zwischen Epidermis und Rindensubstanz abgelagerte Extractschicht findet sich fast nie. Der Geruch ist der Lohe ähnlich, stark aromatisch, der Geschmack säuerlich, später stark und anhaltend adstringirend. Das Pulver ist schmutzig zimmtfarbig. — Die auf der Oberfläche vorkommenden Flechten sind *Usnea florida δ cinchonae, Graphis sculpturata, Porina granulata, Thelotrema terebratum, Pirenula verrucarioides, Lecanora punicea, Parmelia melanoleuca, Sticta aurata.*

Eine Prüfung auf den Alkaloidgehalt ergab 0,232 p. c. trockne Alkaloide (die wahre Loxa enthält 8 bis 8,5 p. c.); bestehend aus *Cinchonin* und einer, nach vorläufigen Versuchen von SOUBEIRAN eigenthümlichen, Pflanzenbasis. *(Journ. de Pharm.* 1840. *p.* 626—633.)

Ueber das Eisenjodür und seine Anwendung, von DUPASQUIER, nebst Bemerkungen von BOUDET.

Mit Uebergehung des therapeutischen Theiles dieser Abhandlung wenden wir uns sogleich zu dem chemisch-pharmaceutischen.

Bekanntlich ist das Eisenjodür ein wenig constantes Präparat und hält

sich selbst in fester Gestalt, wie es im Codex und den pharm. Handbüchern von BOUCHARDAT, SOUBEIRAN u. A., so wie in den Formularen von PIERQUIN, RICORD u. s. w. vorkommt, an der Luft nicht unverändert, ja es muss sich schon bei der Abdampfung verändern und enthält daher stets freies Jod und Oxyd. Ueberdem deliquescirt die feste Verbindung. Der Verf. gab zuerst 1838 Vorschriften zu einer haltbaren, d. h. farblos bleibenden, Eisenjodürlösung und eines damit zu bereitenden Syrups, die seitdem in Lyon vielfach befolgt, auch etwas unverändert von FOY in seinem Formulaire aufgenommen worden sind *. — Es ist überflüssig, zu wiederholen, wie man durch Färbung und Verhalten zu Auflösungsmitteln und Reagentien leicht nachweisen kann, dass das gewöhnliche Eisenjodür stets freies Jod, Eisenjodid und Eisenjodür in unbestimmten Verhältnissen und Eisenoxyd enthält. — Der Verf. giebt nun folgende Vorschriften zu Bereitung einer wahren Eisenjodürlösung und damit gebildeter Präparate:

Solution normale de proto-iodure de fer; Man bringe 10 Gr. Jod, 20 Gr. Eisenfeile und 80 Gr. dest. Wassers zusammen in einen Kolben, und erwärme unter öfterem Umschütteln 8—10 Min. lang im Wasserbade auf 70—80° C. Die anfangs rothbraun werdende Flüss. wird zuletzt wieder klar und farblos; sollte sie röthlich bleiben, so müsste man sie mit frischer Eisenfeile digeriren, bis die Farblosigkeit erreicht ist. Indessen ist in der Formel schon ein grosser Eisenüberschuss vorgeschrieben. Dieser ist sehr nöthig, weil sich sonst leicht nur eine grüngefärbte Lösung eines Eisenjodürs mit Jodüberschuss bildet. — In der Kälte gelingt die Darstellung dieser Normallösung, welche natürlich stets *ex tempore* zu bereiten ist, da sie sich selbst in verschlossenen Flaschen zersetzt, weniger gut. Nur wenn sie in Berührung mit Eisenfeile bleibt, hält sich die Lösung längere Zeit, aber nur mit grüner Farbe.

Sirop prot-iodo-ferré. Man menge 4 Gr. der Normallösung mit 200 Gr. farblosem *sirop de gomme* und 50 Gr. *syrup. flor. naph.* Die Syrupe müssen ganz farblos und etwas consistenter als gewöhnlich sein. Unmittelbar vor dem Einnehmen kann man diesen Syrup, von dem ein Esslöffel etwa 4 Tropf. der Normallösung enthält, mit Milch, Selterwasser, Reiswasser u. s. w. mischen.

Eau gazeuse proto-iodo-ferrée. Man öffne eine Flasche kohlensaures Wasser, schütte ein wenig heraus, so dass man gerade 80 Gr. *Sirop de gomme* und 1 Gr. Normallösung hineinbringen kann und verschliesse sogleich wieder. Natürlich kann man auch 2, 3, 4 und mehr Gr. Normallö-

---

* Die über dieses Präparat vorhandenen deutschen Arbeiten kennt der Verf. gar nicht. D. Red.

sung nehmen und die Mischungen dann etwa durch No. 1, 2, 3 u. s. w. bezeichnen, so dass die Nummer die Anzahl der zuzusetzenden Grammen Normallösung angiebt. Die Flasche muss innerhalb 24 Stunden consumirt werden; wäre diess zu viel, so nehme man halbe Flaschen.

Marmelade proto-iodo-ferrée. Man vermischt 50 Gr. Honig mit 15 Tr. der Normallösung und consumirt diese Quantität theelöffelweise innerhalb 24 Stunden. Aromatische Zusätze können gemacht werden.

Pilules proto-iodo-ferrées. Man bereite aus 8 Gr. Jod, 16 Gr. Eisenfeile und 25 Gr. W. die Normallösung, filtrire, menge in einem unverzinnten Blechlöffel 20 Gr. Honig zu, dampfe schnell zur Syrupsconsistenz ab, rühre mit einem Spatel 12 Gr. *Gummi tragacanth.* hinein und mache aus der erhaltenen Masse 200 Pillen, deren jede 4 Tropf. Normallösung entspricht. Die Pillen bleiben unverändert, in dünnen Schichten farblos und durchscheinend.

Tablettes proto-iodo-ferrées: 20 Gr. Normallösung werden in einem Blechlöffel mit 23 Gr. Zucker zur Syrupsconsistenz gebracht, dann mit einer für 200 Tabletten hinreichenden Menge Althäpaste gemengt, und in Tabletten getheilt, deren jede 1 Tropf. Normallösung enthält. Das Präparat muss farblos sein.

Gelée de Lichen proto-iodo-ferrée. Man nehme 100 Gr. Moosgelée bei gelinder Wärme flüssig, rühre 30 Tropf. Normallösung hinein und lasse wieder gelatiniren.

Zu Lavements mengt man die Normallösung, 15—20 Tropfen, mit Auflösung von *Gummi arabicum.*

Boudet hat an diesen Formeln mancherlei auszusetzen, nämlich in praktisch-pharmaceutischer Hinsicht. Die Normalsolution hat die doppelte Unbequemlichkeit, in den kleinsten Mengen *ex tempore* bereitet werden zu müssen, und dann ein sehr irrationales Verhältniss von festem Jodür (0,132 Gr. *per* Gr. Flüssigkeit) zu erhalten. Da 20 Tropf. der Normallösung 1,2 Gr. wiegen, so sind in 20 Tropf. derselben 0,158 Gr. festes Jodür enthalten. Daraus folgt für den Syrup 0,062 Gr. festes Jodür in 30 Gr., für das Gaswasser N°. 1 0,528 Gr. Jodür *per* Flasche, für die Pillen 0,048 Gr. *per* Pille, für die Tabletten 0,013 Gr. *per* Tablette, für das Moosgelée 0,24 Gr. *per* 100 Gr. — Boudet schlägt folgende Abänderungen vor, indem er den zu grossen Eisenüberschuss angemessen vermindert.

Normallösung: Man bringe 8,5 Gr. Jod mit 30 Gr. Wasser in einen Glasballon, setze unter stetem Umschütteln allmählig 4 Gr. Eisenfeile zu, erwärme gelind, bis die Flüss. farblos geworden ist, filtrire dann in eine eiserne Schale ab, welche 55 Gr. gestossenen Zucker enthält, wasche das Filter mit 10 Gr. Wasser nach, in denen man dann 8 Gr. *Gummi arab.*

auflöst, mische die Lösung zur ersten Fliss. und erwärme, um 100 Gr. einer farblosen Fliss. zu erhalten, welche $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts festes Eisenjodür enthält und sich in verschlossenen Flaschen sehr gut hält, selbst in nicht verschlossenen Gefässen nur in der obersten Schicht eine leichte Färbung annimmt, 12 Tropfen davon wiegen ungefähr 1 Gr.

Syrup: 20 Gr. Normallösung, 220 Gr. *Syrop de gomme*, 60 Gr. *syr. flor. naph.* — 30 Gr. enthalten 2 Decigr. festes Jodür.

Gaswasser N°. 1: *Per* Flasche kohlens. Wasser nimmt man 78 Gr. Syrup und 2 Gr. Normallösung; die Bereitung bleibt wie oben.

Pillen. Die Masse von Dupasquier ist sehr elastisch und schwer zu behandeln. Besser ist, bei übrigens beizubehaltendem Gange der Bereitung folgende Formel: ℞ *Jodi gr.* 8,5, *ferri limati gr.* 4,0, *aq. destill. gr.* 40,0, *Mell. dep. gr.* 10,0, *g. arab. gr.* 8,0, *g. tragacanth. gr.* 4,0, *pulv. rad. Alth. gr.* 6,0. In der filtrirten Eisenjodürlösung werden Honig und *G. arab.* gelöst, auf 30 Gr. eingedampft und dann Althäpulver und Traganth zugesetzt, so dass man 40 Gr. einer guten Pillenmasse erhält, in der $\frac{1}{4}$ festes Jodür enthalten ist. — Wenn man den Traganth weglässt, werden die Pillen an feuchter Luft weich. Sie halten sich in Flaschen mit *Lycopodium* sehr gut und färben sich höchstens an der Oberfläche ein wenig.

Tabletten. Man bereitet aus 100 Gr. der Normallösung und 32 Gr. *pulv. g. arab.* einen Schleim, in den man schnell 300 Gr. Zucker incorporirt. Aus der Masse macht man 400 Tabletten à 1 Gr. = 0,025 Gr. Eisenjodür. (*Journ. de Ph.* 1841. *p.* 117—133 und 535—543.)

Ueber Guajaksäure und Guajakextract, von Thierry, und über Guajakharz, von Pelletier.

Wenn man das Guajakextract des franz. Codex mit kaltem Aether behandelt, so erhält man eine Tinctur, die beim Abdampfen einen weichen, vanilleartig riechenden Balsam hinterlässt. Erwärmt man diese vorsichtig in einem ähnlichen Apparate, wie er von Mohr zu Darstellung der *flores Benz.* angegeben wurde, so bläht sie sich auf und entwickelt weisse Dämpfe, die sich zu glänzenden Nädelchen condensiren, bei etwas zu starker Erhitzung aber von einem braun gefärbten empyreumatischen Oele begleitet sind. Die Nädelchen sind Guajaksäure, welche sich durch ihre grosse Löslichkeit in W. von Benzoës. und Zimmts. unterscheidet. Eine ergiebigere Methode zu Darstellung dieser Säure ist folgende:

Man nimmt 1 Pfd. gutes käufliches Guajakharz, pulverisirt und löst es in der erforderlichen Menge Alkohol von 56° C. auf. Von der filtrirten

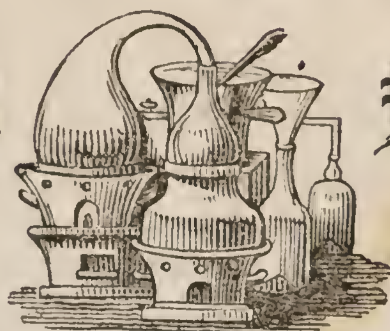
Tinctur destill. man im Wasserbade $\frac{3}{4}$ ab, lässt den Rückstand erkalten und trennt dann die über dem Harze schwimmende gelbliche Flüss. durch Filtration. Man sättigt dieselbe mit Barytwasser (sie reagirt sauer), dampft im Wasserbade auf die Hälfte ein, fällt, unter Vermeidung jedes Säureüberschusses, durch verdünnte Schwefels., filtrirt den schwefels. Baryt ab, dampft zur Syrupsconsistenz ab, übergiesst in einem Kolben mit Aether, digerirt damit einige Zeit unter öfterem Umschütteln, decantirt dann den Aether und lässt ihn verdunsten. Die Säure schiesst in warzenförmigen Massen an und muss durch vorsichtige Sublimation in kleinen Quantitäten von einer kleinen Menge anhängenden Harzes befreit werden. Sie ist in W., Alkohol und Aether löslich, krystallisirt aber aus ihren Lösungen nie in Nadeln. Was Righini in seinen Versuchen in Nadeln krystallisirt erhielt, ist keine Guajaksäure, sondern ein krystallisirbares Harz.

Die Guajakextracte, welche man erhält 1) nach dem Codex, mit Zuziehung des Absatzes und Zusatz von Alkohol beim Ende der Abdampfung, 2) durch langes Kochen und Absonderung des Absatzes, 3) durch lange Maceration in der Kälte, sind sehr verschieden. Das erste riecht am stärksten, das letzte gar nicht; das erste enthält mehr Guajaksäure, als das zweite, das letzte gar keine. Beruht die Wirksamkeit des Guajakextracts auf der Guajaksäure und der durch Aether ausziehbaren balsamischen, vanilleartig riechenden Substanz, so ist das Extract des Codex ohne Zweifel das beste. Ausser diesen beiden Substanzen enthält das Guajakextract noch ein Harz, eine schwarze, in Alkohol unlösliche, in Ammoniak lösliche Substanz, Kalksalze und ziemlich viel Eisen.

Wir fügen hierzu eine vorläufige Notiz von Pelletier über das Guajakharz. Die Analyse eines Harzes in farblosen Thränen gab 71,0 C, 7,033 H, 21,967 O. Ausser dem Guajacin enthält es noch 10 p. c. eines in Ammoniak unlöslichen Harzes und einen gelben Farbstoff. Das Guajacin erhält man am Besten, wenn man Guajaktinctur allmählig mit essigs. Blei fällt, die ersten Niederschläge absondert und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Auch durch Kalkhydrat lässt sich das Guajacin aus der Tinctur fällen. Das Guajacin färbt sich an Luft und Licht, auch unter Wasser blau; die blaue Farbe wird durch schweflige Säure, Eisenvitriol, Zinnchlorür u. s. w. wieder gebleicht, erscheint an der Luft wieder. Feuchtes Chlor färbt das Guajacin blau, im Ueberschuss unter Zersetzung grün und gelb. *(Journ. de Pharm* 1841. *p.* 381—387.*)*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



15. Decbr. 1841. №. 57.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Untersuchung der Truthahnexcremente, von Cap & Henry.

Die Excremente der Truthühner, die an den Ufern der Saône in grossen Mengen gehalten werden und die sich hauptsächlich von kleinen Heuschrecken nähren, bestehen aus rundlichen Massen, welche aus einem gelblichen, sehr festen Kern und einer weissen Hülle bestehen. Letztere kann man als den Urin ansehen. Diese Substanz ist geruchlos, schmeckt schwach bitter. Alkohol zieht etwas Chlornatrium und eine gelbliche, bittere, undeutlich krystallinische, stickstoffhaltige Substanz aus. Durch Behandlung mit Salpeters. giebt letztere krystallinische Blätter, aus denen sich durch Alkohol und doppelkohlens. Kali reiner Harnstoff isoliren lässt. — Behandelt man die Substanz mit kochendem Wasser, filtrirt heiss und lässt erkalten, so erhält man eine Masse von feinen Nadeln, welche mit Aetzkalk Ammoniak entwickeln, durch Salpeters. aber in eine röthliche Substanz verändert werden, welche durch Ammoniak sogleich purpurroth wird. Beim Glühen hinterlassen diese Nadeln Spuren von phosphors. und kohlens. Kalk und Chlornatrium. Aus ihrer wässrigen Lösung fällt Schwefels. reichlich Harnsäure und in dem Filtrate ist dann Schwefels. und Ammoniak deutlich nachzuweisen, auch etwas Kalk. — Der in Wasser unlösliche Rückstand der Substanz giebt an verdünnte Salzsäure etwas phosphorsauren Kalk und org. Substanz ab. Der Rest löst sich bis auf wenige Spuren von Kieselerde und Eisenoxyd in Kalilauge und ist Harnsäure. In dem Urin der Truthühner findet sich also harns. Ammoniak, harns. Kalk, harns. Harnstoff,

Harnsäure, phosphors. und kohlens. Kalk, animalischer Extractivstoff, Spuren von Kieselerde, Eisenoxyd und Chlornatrium.

Um in dergleichen Untersuchungen kleine Mengen von kohlens. Kalk nachzuweisen und annähernd zu bestimmen, empfehlen die Verf. folgendes Verfahren: Man füllt eine graduirte Röhre mit Quecksilber, kehrt sie über Quecksilber um, bringt dann in den obern Raum eine gewogene Menge des zu untersuchenden, vorher von löslichen kohlens. Salzen befreiten und mit etwas W. angerührten Körpers und dann einige Tropfen Salzsäure. Aus dem Volumen der entwickelten Kohlensäure schliesst man auf die Menge des kohlens. Kalks. (*Journ. de Pharm.* 1840. *p.* 202—204.)

Ueber die Anfertigung der Gallertkapseln, von H. Schmitz.

Der Verf. äussert sich über die Methode, die er bei seinen Versuchen als die anwendbarste gefunden hat, folgendermaassen: Man nimmt unten zugerundete Cylinder von der beliebigen Dicke, aus hartem Holze, Eisenblech u. s. w. gefertigt, bestreicht sie mit gewöhnlichem Schweineschmalz gleichförmig, und nur sehr dünn, und taucht selbe in die nach der unten folgenden Vorschrift bereitete Leimauflösung so tief hinein, als man die Hülsen lang haben will, worauf man die Stäbchen langsam umdreht, damit sie von der Gelatine überall gleichförmig bedeckt werden, und diese erstarre. Nach einigen Minuten taucht man nochmals ein, und zum dritten Male, wenn es nöthig erscheinen sollte. Zum schnellern, vollständigen Erkalten kann man jetzt ohne Nachtheil das Stäbchen mit der Hülse in kalten Weingeist stellen, nach kurzer Zeit herausnehmen, und die Hülse abstreifen. Man ebnet jetzt den Rand durch den Schnitt einer Scheere, und füllt sie später mit der beliebigen Flüssigkeit. Zu Deckeln giesst man sich auf einen Teller einen etwa $1\frac{1}{2}'''$ dicken Kuchen von Leim, aus welchem man jene mittelst eines hohlen Cylinders, nach Art der *Trochisci*, aussticht, und durch gelindes Rükken von der Unterlage losmacht. Dieser Cylinder von Eisenblech ist überall von gleicher Weite, und in ihm bringt man zweckmässig einen kleinen Stempel, welcher vor dem Gebrauche noch mit Oel zu bestreichen ist, an, um damit die ausgestochnen Deckel heraus auf die Hülse zu drücken; ist dieser Stempel oben noch mit einem Ringe versehen, durch welchen man den Finger steckt, so kann man das Ganze sehr leicht mit der einen Hand ausführen. Die Deckel können, wenn sie dünn sind, der Dicke der äusseren Hülse entsprechen, selbst noch mehr; doch habe ich es besser gefunden, wenn sie etwas dicker, und dafür kleiner sind.

Die letzte Aufgabe ist jetzt noch den Deckel mit dem obern Theile der

Hülse zusammenzuschmelzen. Man erreicht dies mit dem obigen Cylinder, indem man denselben ziemlich heiss um den Deckel bis in den Rand der Hülse drückt, wodurch beide flüssig werden und sich mit einander vereinigen. Hierbei ist es schwierig, den Cylinder immer nur gerade bis auf den gehörigen Grad zu erwärmen, denn ist er zu heiss, so hängt sich gleich ein Theil Leim sehr fest an ihn an, wodurch die Arbeit gestört wird; ist er aber nicht heiss genug geworden, so klebt ihm, ohne zu schmelzen, der Deckel nur an, und man läuft Gefahr, denselben beim Aufheben mit fortzunehmen, wodurch in der Regel die Hülse umgeworfen wird und verloren geht. Ein anderer Uebelstand ist die geringe Dicke des Cylinders, vermöge welcher er nur jedesmal für wenige Kapseln hinreichend warm bleibt. Diesem zu begegnen, habe ich einen platten, eisernen Kolben angewandt, und damit die Deckel rund umfahren; doch ist auch hiermit nicht viel gewonnen, denn obschon der Kolben seine Wärme länger behält, hat man doch für jede Kapsel zum Verschliessen ungleich längere Zeit nöthig, als beim Gebrauche des Cylinders, wo man meistens durch ein einziges Aufdrücken vollkommen verschlossene Kapseln erhält.

Da es sehr unbequem und langweilig ist, mit den einzelnen Stäbchen zu arbeiten, liess ich, um mir die Hülsen in grösserer Anzahl zu verschaffen, einen besondern kleinen Apparat anfertigen. Er besteht aus einem Quadrate von Eisenblech, auf dessen unterer Seite, etwa $\frac{3}{4}$ Zoll von einander entfernt, eine gewisse Anzahl Stäbchen, von der Gestalt der oben erwähnten und von gegen $1\frac{1}{2}$ Zoll Länge, angebracht sind. Um dem Ganzen eine bessere Haltung zu geben, ist der Rand der Blechplatte auf die, den Röhren entgegenstehende, Seite umgeschlagen und zusammengelöthet. Bei einer solchen Vorrichtung mit neun oder mehr Röhren kann man begreiflich die inneren nicht mehr mit den Fingern abdrücken; dazu nun nimmt man eine zweite Blechplatte, welche eben so viele Löcher, als die obige Stäbchen, hat, welche den letzten auch in Weite und gegenseitiger Entfernung genau entsprechen. Diese Platte schiebt man beim Beginne der Operation durch die Röhren der obern Platte, und streift nun, nachdem sie fertig und fest genug geworden sind, alle Hülsen bequem und mit einem Male von den Dornen, indem man die zweite Blechplatte langsam nach dem untern, freien Ende der Röhren bewegt. Da auch dieser Apparat nach jedesmaligem Eintauchen einigemal umgedreht werden muss, so würde man füglich auf der Seite des Randes einen kleinen Stiel anbringen können. Die Gallerte selbst verfertigt man folgendermaassen:

Man nimmt reinen Leim, übergiesst ihn ungefähr mit dem Sechsfachen kalten Wassers, und lässt ihn eine Nacht hindurch, oder so lange bis er vollkommen aufgequollen ist, ruhig stehen. Dann setzt man das halbe Ge-

wicht des Leims thierischer Kohle *(Ebur ustum)* hinzu, lässt ihn über nicht zu starkem Feuer zergehen, und digerirt noch mehre Stunden unter öfterm Umrühren; zuletzt lässt man absetzen, und giesst, mit Zurücklassen der grössten Menge Kohle, die warme, schwarze Flüssigkeit durch ein leinenes Tuch. In der blank gescheuerten Pfanne mischt man sie nun allmählig mit Eiweiss, wobei sie jedoch nicht mehr zu heiss sein darf, und bringt sie unter fortwährendem Rühren rasch zum Kochen, worauf man sie abermals durch ein Tuch laufen und erstarren lässt. Die feinste Kohle, welche früher noch in der Flüssigkeit suspendirt war, und selbe schwarz färbte, ist durch das Gerinnen des Eiweisses gänzlich entfernt, und die Gallerte erscheint wasserklar, und nur mehr oder minder dunkelgelb von Farbe. Auf 2 bis 3 Unzen Leim ist ein Eiweiss hinreichend, und 2 Unz. Leim liefern 4 bis 5 Unz. Gallerte von der erforderlichen Consistenz. Diese letzte ist aber ein Haupterforderniss zum Gelingen der Hülsen; es ist mir mehrmals, zumal im Anfange, vorgekommen, dass ich von mehren Operationen nicht Eine Hülse ganz von dem Stäbchen losbringen konnte, und sie glückten mir nicht eher, als bis ich den Leim auf ein geringeres Volum zurückgebracht hatte. Da aber bekanntlich der Leim durch lange anhaltendes Kochen seine bindende Eigenschaft zuletzt ganz verliert, so darf dies Einengen nur durch vorsichtiges Abdampfen über gelindem Feuer und in einem weiten, flachen Gefässe bewirkt werden.

Um grössere Quantitäten Hülsen zu verfertigen, dürften wohl um so grössere Vorrichtungen, mit sehr vielen Stäbchen, nicht anzurathen sein; sie erfordern grosse Gefässe zum Eintauchen, daher bedeutende Massen Leim, die dann nach dem Schmelzen zu lange Zeit erfordern, ehe sie bis auf den zum Gebrauche nöthigen Grad abgekühlt sind. Will man recht schnell und fortwährend arbeiten, so nehme man 2, jede mit etwa neun Stäbchen, und tauche sie abwechselnd ein. Bei der rechten Consistenz des Leims wird man, vom ersten Eintauchen bis zum Abziehen der Hülsen höchstens 10 Minuten nöthig haben, und so in einer Stunde über 100 Stück Hülsen zu liefern im Stande sein.

Zum Bestreichen der Stäbchen vor dem Eintauchen erweist sich Schweinefett, und wahrscheinlich auch jedes andere Fett von gleicher Consistenz, am dienlichsten, denn mit Oel haftet die Gallerte nur schwierig, und bei der Anwendung von Talg reissen die Hülsen beim Abziehen sehr leicht entzwei, wegen der schwerern Verschiebbarkeit der kleinsten Talgtheilchen.

Die abgestreiften Hülsen schneide man sofort auf die gewünschte Länge, und stelle sie umgekehrt wenigstens eine Stunde lang hin, ehe man sie an den Ort bringt, wo sie gefüllt werden sollen. Thut man dies aber gleich, so kleben sie mitunter an glatten Unterlagen fest; von rauhen, ungleichen

aber nehmen sie jederzeit Eindrücke an, die ihrem Ansehen schaden. Nie aber lege man sie hin, weil sie dadurch eine zusammengedrückte Form annehmen, die sie später nicht mehr verlieren.

Das Aufstellen zum Füllen. Man nimmt mehre schmale, hölzerne Latten, in welche man 2 Reihen Löcher von der starken Weite der Capseln bohren lässt, und gegen $\frac{2}{3}$ ihrer Länge tief. Diese Latten überzieht man mit weissem, starken Papier, schneidet nach dem Trocknen über jedem Loche ein Kreuz in das Papier, und drückt dies den Seiten der Oeffnung an; auch kann man statt dessen ein Stückchen Karte konisch hineinstellen, und mit der Hülse andrücken.

Das Füllen selbst erfordert einige Aufmerksamkeit, damit man den Rand der Hülse nicht im Balsam verunreinige, wodurch es nachher schwer wird, die Deckel fest schliessend zu machen. Es geschieht am Besten, indem man den etwas erwärmten Balsam aus einem gewöhnlichen 1 bis 2 Unzen-Glase fallen lässt, wo er dann ziemlich kleine Tropfen bildet. Ist aber auf der Aussenseite der *Capsules* der Balsam einmal heruntergeflossen, so lässt sich dieses nicht gut mehr verbessern, denn bringt man, um diesen zu entfernen, die Capsel in Weingeist, so dringt dieser leicht unter die verschiedenen Lagen des Verschlusses, und macht die *Capsules* unbrauchbar, welches namentlich der Fall ist, wenn sie schon einen Tag gelegen haben, ehe sie gefüllt wurden. Mit dem Verschliessen verliert die Hülse etwas von ihrer Länge; man muss deswegen immer bis zum Rande für einen bis zwei Tropfen Raum ungefüllt lassen. Zum Verschliessen habe man wenigstens 2 Cylinder, damit der zweite brauchbar ist, wenn der erste zu erkalten anfängt.

Aehnlich wie den Balsam in den Capseln, habe ich versucht, stark und widrig riechende und schmeckende Pillen mit einer Hülle von Gallerte zu überziehen, und zu diesem Versuche Pillen aus *Asa foetida*, und solche, welche in jeder, neben Löwenzahnextract und Süssholzpulver, einen Gran Kampher enthalten, gewählt, welche beide beizusenden ich mich beehre. — Die Klebrigkeit der frischen Gelatine gestattet jedoch ihre Anwendung nicht in Fällen, wo man nicht wenigstens bis zum andern Tage Zeit hat; man müsste denn die überzogenen Pillen mit einem Pulver bestreuen. — Um deren eine gewisse Quantität auf einmal überziehen zu können, nimmt man ein dünnes Brettchen von Tannenholz, steckt in gewissen Entfernungen (etwa von $\frac{1}{2}$ Zolle) eine beliebige Anzahl langer Stecknadeln bis an den Kopf hindurch, und leimt oben, wo die Köpfe sind, ein gleiches Stückchen Holz oder Pappe auf. Jetzt bezeichnet man die Lage der verschiedenen Nadelspitzen auf einem Brettchen von härterm Holze, indem man die Nadeln in Dinte taucht und dem Brettchen aufsetzt; alsdann bohrt man an diesen Stellen

trichterförmige Vertiefungen, deren grösste Tiefe genau unter dem von der Nadel bezeichneten Punkte sich befindet. Wenn man nun auf dieses Brettchen, welches mit einem etwas vorstehenden Rande versehen ist, die Pillen wirft, so werden deren eine bestimmte Zahl in jene Löcher rollen, wo sie denn alle zugleich von den Nadeln gespiesst werden können. Also aufgesteckt, werden nun die Pillen, wie oben die Stäbchen, in die Gallerte getaucht und dies wiederholt, so oft es nöthig sein wird. Um schön runde Pillen zu erhalten, ist es aber nöthig, die überflüssige Gallerte leise abzustreichen, und, wie bei den Hülsen rund zu drehen. Die hinlänglich dick überzogenen Pillen, welche nur leicht an den mit Fett bestrichenen Nadeln halten, lassen sich füglich durch ein Stückchen Pappdeckel abnehmen, das man auf gleiche Weise, wie die zweite Blechplatte bei den Hülsen, vorher durch die Nadeln hinaufgedrückt hat; den erhabnen Rand, welcher an der Nadel auf der Pille zurückbleibt, nimmt man mit einem warmen Eisen, wodurch zugleich die Oeffnung verschlossen wird, weg.

Ueber Trochisken (*Tablettes*), nebst einigen Formeln, von Schmitz.

Die neuere Bereitungsart der *Trochisci* ist schon ziemlich bekannt, und bereits an vielen Orten Deutschlands eingeführt. Sie besteht darin, dass man mit dem dünnen Ende eines sich wenig erweiternden Trichters von Eisen- oder Messing-Blech, die *Trochisci* aus einem dünnen Kuchen, den man sich zu diesem Ende gerollt hat, aussticht. Um diese Kuchen immer und überall von gleicher Dicke zu erhalten, hat man zu beiden Seiten des Brettes, auf dem man rollt, dünne Leistchen aufgeleimt, über welche das Rollholz nun zuletzt hinweggeht, ohne die Masse, welche jetzt zur verlangten Dicke gebracht ist, weiter ausdehnen zu können. Bei solchen Kügelchen, welche ein Arzneimittel von bedeutender Wirksamkeit enthalten, befolgt man die ältere Methode, dass man die durch die Pillenmaschine abgetheilten und zugerundeten mittelst eines Stempels flach drückt. Mit beweglichen Leistchen jedoch müssten sich diese letzten gleich nach der neuern, schnellern Methode ausstechen lassen. Man hätte dann nur einen Versuch im Kleinen zu machen; gesetzt: die Masse von einer Unze enthielte eine halbe Drachme irgend eines Mittels, von dem man $\frac{1}{2}$ Gran in jedem Kügelchen wünschte; nach dem Ausrollen aber hat man deren 70 Stück erhalten. Die Leistchen sind also zu dünn, und man versucht mit einem andern Paare, oder besser, man klebt auf die Seite der gebrauchten Leistchen einen Streifen Papier, und sieht, um wieviel die *Trochisci* jetzt an der Zahl ab- und an Gewicht zugenommen haben, und kann dann hieraus immer leicht berechnen,

um wie viel dieselben durch jeden neuen Papierstreifen schwerer werden müssen. Oder ganz einfach: man wiegt die fertige Masse, sucht die Schwere eines Kügelchens, verfertigt auf obige Art etwa 10, und vergleicht das wirkliche Gewicht mit dem gesuchten. — Freilich könnte so zuletzt das Streupulver Ungleichheiten hervorbringen, welche nicht zu vermeiden sein würden, doch ist dieses bei einer rechten Masse nur höchst unbedeutend, und vollends, wenn man den eben gerollten Kuchen wenige Augenblicke antrocknen lässt. Das Pulver, welches zum Bestreuen dient, ist meistens Zucker — den man am Besten als etwas gröbliches Pulver und sehr trocken anwendet — und nur selten *Rad. Iridis,* für einige dunkle *Tablettes* auch *Succus Liquir. pulveratus.*

Der Verf. fügt einige in Genf beliebte Vorschriften zu *Tablettes* bei.

Tabulae Althaeae. ℞ *rad. Alth. pulv.* ʒjj, *rad. liquir.* ʒβ, *rad. irid.* ʒj, *Sacch. alb.* ℔jj, *mucil. Tragac. q. s.*

Tabulae becchicae (nach Vignier): ℞ *Succ. liquir. pulv.* ℥xx, *Gummi arab. pulv.* ℥v, *Sacchar. albi pulv.* ℥xx, *Opii pulverati gr.* lxxxiv.

Mit etwa 10 Unzen Wasser zur Masse gemacht, formt man aus 6 Drachmen derselben 30 *Tablettes,* deren jedes gegen $\frac{1}{24}$ Gr. Opium enthält. — Hier und weiter unten ist das französische Gewicht, die Drachme à 72, die Unze à 576 Gr., zu verstehen.

Tabulae Catechu (minores). ℞ *Pulv. Catechu* ʒvjj, *rad. Iridis* ℈jj, *pulver. Sacch albi* ℥jjj, *olei Rosar. gtt*jv, *muc. Tragac. q. s.*

Hieraus wurden entweder 2 Gr. Pillen oder kleine *Tablettes,* mit Veilchenwurzelpulver bestreut, verfertigt, und das Rosenöl, durch Nelken-, Zimmt-, Pfeffermünzöl ersetzt, und dann hiernach benannt.

Tabulae Gummi. ℞ *Gi Mimosae pulv., Succhar. albiss. ana* ℥jv, *aq. Rosarum* ℥ix.

(Letztes ebenfalls durch 4 Tropfen Rosenöl und Wasser, oder auch Pomeranzenblüthwasser zu substituiren. Zweckmässig wird von diesen, weil das Gummi schnell antrocknet, jedesmal nur das angegebene Quantum angemischt.)

Tabulae Ipecacuanhae. ℞ *Pulv. rad. Ipecacuanh.* ʒx, *Sacchari albi* ℥xxiv, *pulveris Catechu* ℥β, *mucil. Tragac. q. s.*

Die Unze dieser *Tablettes* enthält 30 Gr. Brechwurzel, und das Stück von 5 Gr. $\frac{1}{4}$ Gr. Wurzel.

Tabulae Rhei. ℞ *Pulv. rad. Rhei* ℥β, *Sacchari alb.* ℥vβ, *olei Menth. pip. gtt*xjj, *aq. Menth. pip. q. s.*

Tabulae strumales. ℞ *Sacchari gross. pulv.* ℥xxx, *aquae Ro-*

sar. ℥IV *ad consist. tabulandi coctis et ab igne remotis adde pulv. strumalis* ℥jjj, ʒvj *), *f. l. a. Morsuli.*

*) *Pulv. strumalis.* ℞ *Spongiae ustae* ℥vj, *Oss. Sepiae, Lapid. Spong. ana* ℥jj, *nuc. Gallar., Cinnam. ana* ℥j. *Mf. pulv. subtilissimus.*

Tabulae de Vichy. ℞ *Pulv. Bicarbon. Sodae* ℈xvj, *Sacchari albissimi* ℥xvj, *mucil. e Tragac. pulv.* ʒβ, *aquae communis* ʒxj, *ut f. Tabulae.*

Die Vorschrift zu diesen *Tablettes,* von welchen die verschiedensten Vorschriften existiren, soll sich aus der Analyse der ächten *Tablettes de Vichy* ergeben haben; sie werden mit Tolubalsam, Pfeffermünzöl (gtt vj) und durch Anmischen mit Pomeranzblüthwasser aromatisirt.

Tabulae Thridacis. ℞ *Thridacis* Ꞓj, (*Sacch.* ʒj *subactum), pulv. Gummi arab., Sacchar. albi ana* ℥jv, *aquae Rosarum q. s.*

Tabulae effervescentes.

Tab. alcalinae.	Tab. acidae.
℞ *pulv. Bicarbonat. Sodae* ℥jv, *Sacchar. albi* ℥vjjj, *mucil. Tragac. q. s.*	℞ *pulv. acid. citric.* ℥jv, *Sacchar. albi* ℥vjjj, *olei Citri gtt* xjj, *mucil. Tragac. q. s.*

Die sauren, welche feucht werden, müssen in verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden.

Rotulae Chinae. ℞ *Extracti Chinae fuscae* ℈IV, *pulv. cort. Chinae fuscae* ℈vjjj, *pulv. Sacchar. albi* ℔j, *aquae font.* ℥vj.

Hieraus werden, auf Art der *Rot. Menthae,* Zeltchen bereitet.

Eine *Conserva Rosarum extemporanea,* welche vielleicht im Nothfalle die gebräuchliche ersetzen könnte, glaube ich hier noch anführen zu dürfen: ℞ *Pulver. Rosarum* ℥jjj, *aquae Rosar.* ℥vj, *spirit. Vitrioli* ℈jj, *pulv. Sacchari* ℔j.

Sie werden in einer Porcellanschale gemischt und mässig erhitzt. *(Arch. der Pharm. XXVII. p.* 329—333.)

Versuche über Darstellung des Goldschwefels, von Frederking.

Der Verf. stellte vergleichende Versuche über folgende 5 Darstellungsmethoden an:

1) Der *Cod. medicam. Hamb.* verlangt 6 Theile *Natr. carb. cryst.* mit $1\frac{2}{3}$ Th. Aetzkalk ätzend zu machen und in der filtrirten Flüssigkeit 3 Th. *Stibium sulfurat. praep.* und 1 Th. *Flor. sulfuris* aufzulösen und nach der Filtration das Schlippe'sche Salz heraus zu krystallisiren u. s. w.

Diese Verhältnisse kommen der theoretischen Berechnung sehr nahe, nur ist die Quantität des Natrons etwas zu gross.

2) MITSCHERLICH lässt 13 Th. *Natr. carb. cryst.*, 11 Th. *Stib. sulfurat. praep.*, 5 Th. Aetzkalk und 1 Th. *Flor. sulfuris* nehmen, und dieses Gemenge mit Wasser digeriren oder (nach LIEBIG) 2 Stunden kochen. — Hier ist jedenfalls zu wenig Schwefel vorgeschrieben.

3) Die *Pharmacopoea rossica* schreibt vor: 2 Th. *Stib. sulfurat. praep.* und 2 Th. *Flor. sulfuris* mit einer hinreichenden Quantität Aetzlauge zu kochen u. s. w. Diese Vorschrift giebt zu viel Schwefel an und kann auch deshalb kein constantes Präparat liefern, weil das Schwefelantimon-Schwefelkalium nicht krystallisirt, also die überschüssige Menge Schwefel sowie das Schwefelarsen nicht in der Mutterlauge bleiben können.

4) Die *Pharmacopoea borussica* lässt 6 Th. *Natr. carbonic. sicc.* (= 16½ Th. *crystallisat.*), 6 Th. *Stib. sulfurat. praepar.* und 3½ Th. *Flor. sulfuris* mit Kohle schmelzen. Diese Vorschrift giebt zu viel Natron und wie schon DUFLOS bemerkt, zu wenig Schwefel an, weil bei zu grosser und anhaltender Feuerung ein grosser Theil des letzten verbrennt. Ausserdem hat sie noch den Uebelstand, dass das Natron sich sehr schwer durch Glühen mit Kohle und Schwefel in Schwefelnatrium verwandeln lässt.

5) SCHLIPPE lässt 8 Th. *Natr. sulfuric. sicc.* und 4 Th. *Stib. sulf. praep.* mit 2 Th. Kohle zusammenschmelzen, dann der im Wasser aufgelösten Masse einen Theil *Flor. sulfuris* im Kochen zusetzen u. s. w. Hier ist das Verhältniss vom Schwefelantimon zum schwefelsauren Natron offenbar zu geringe.

Resultate der Vergleichung:

a) Güte des Präparats. Die Methoden 1, 2 und 5 gaben einen Goldschwefel von schöner Orangefarbe, der, da immer erst das SCHLIPPE'sche Salz dargestellt wurde, die in dem *Cod. med. Hamb.* angegebenen Eigenschaften besass. Die Methode 3 gab ein viel helleres Präparat und hinterliess beim Lösen in Aetzammoniak von 0,88 sp. G. eine nicht unbedeutende Menge Schwefel, auch ergab die Prüfung eine Spur Arsenik*. Die Methode 4. Nach 3stündigem Glühen war noch ein grosser Theil *Natr. carbon.* unzersetzt, wesshalb die Arbeit nicht weiter fortgesetzt wurde.

b) Ausbeute. Nach der Methode 1 wurden aus 9 Unz. *Natr. carbon. crys.*, 4½ Unz. *Antim. crud. praep.* und 1½ Unz. *Flor. sulfur.* 2 Unz. 6½ Drach. *Sulf. aurat.* erhalten. Nach der Methode 2 wurden aus 6 Unz.

* Wird der *Sulf. aurat.* nach der, nicht ganz vollständig, erfolgten Präcipitation abfiltrirt, so entsteht, durch spätern Zusatz von Säure zu der Flüssigkeit, ein sehr heller Niederschlag, der sehr reich an Schwefelarsen ist.

Natr. carbon. cryst., 5 Unz. 37 Gran *Antim. crud.* und 221 Gran *Flor. sulf.* 2 Unz. 7 Drachmen *Sulf. aurat.* gewonnen. Nach der Methode 5 wurden aus 8 Unz. *Natr. sulf. sicc.* 4 Unz. *Antim. crud.* und 1 Unze *Flor. sulfuris* 2 Unz. 2 Drach. und 45 Gran *Sulf. aurat.* erhalten. Methode 3 kömmt, da die Qualität des Präparats schlecht ist, hier nicht in Betracht.

Die grösste Ausbeute und ein sehr schönes Präparat wurde nach der Mitscherlich'schen Methode, jedoch unter Beobachtung der quantitativen Verhältnisse der Materialien, wie sie der *Cod. med. Hamb.* vorschreibt, erhalten:

9 Pfd. *(pond. med.) Natr. carbon. cryst.* wurden in 40 Pfd. heissem Wasser gelöst, bis zum Kochen erhitzt, darauf 4½ Pfd. *Antim. crud. praep.*, 1½ Pfd. *Flor. sulfuris* und 10 Pfd. Kalkmilch (aus 2½ Pfd. *Calcaria usta* und 7½ Wasser) * zugesetzt und das Kochen 2½ Stunde fortgesetzt. Die durch einen leinenen Spitzbeutel filtrirte Flüssigkeit wurde so lange in den Beutel zurückgegossen, bis sie klar durchlief und dann durch Abdampfen zur Krystallisation befördert. Der Spitzbeutel wurde nun durch Umstülpen über einen eisernen Kessel von seinem Inhalte entleert, dieser mit der, über den Krystallen stehenden, Flüssigkeit und 20 Pfd. Wasser 1½ St. gekocht, abermals filtrirt und nun durch Nachgiessen von heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis eine Probe der zuletzt durchgelaufenen Flüssigkeit durch Säure nur wenig getrübt wurde. Die abfiltrirten Flüssigkeiten gaben nach dem Verdampfen noch eine reichliche Menge Krystalle. Die ein wenig abgespülten und zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle betrugen an Gewicht 7½ Pfd. Der aus der Mutterlauge durch Säuren erhaltene Niederschlag war heller von Farbe und enthielt Schwefelarsen.

Die 7½ Pfd. des Schlippe'schen Salzes wurden in 30 Pfd. Wasser gelöst, die Flüssigkeit filtrirt, mit 70 Pfd. Wasser verdünnt, und nun durch verdünnte Schwefelsäure (1 Theil Säure und 8 Theile Wasser) gefällt, wozu nahe 4 Pfd. Schwefelsäure erforderlich waren. Der Niederschlag, nach gehörigem Auswaschen getrocknet und zerrieben, wog 4 Pfd. weniger ½ Unze. *(Arch. der Pharm. XXVIII. p. 64—69)*

* Es ist hier, da der Kalk nicht immer von gleicher Güte ist, nöthig, einen Theil der Flüssigkeit abzufiltriren und mit Kalkwasser zu prüfen, ob noch aufgelöstes kohlensaures Salz vorhanden ist, in welchem Falle natürlich mehr Kalkzusatz erforderlich ist. Die Kalkmilch hält der Verf. in verschlossenen Gläsern von 10—15 Pfd. vorräthig, da sie sich besser hält, als Aetzkalk in Fässern.

Verbesserung von Beindorff'scher Destillirapparate, von Dr. Haenle.

Der Verf. giebt von einer Verbesserung, die er am Beindorff'schen Apparate angebracht hat, folgende Beschreibung: Trotz allen Verbesserungen mangelte doch diesem Apparate bis jetzt noch eine Vorrichtung, die ihn vor dem Schmelzen der Zinngefässe schützt, wenn das Wasser verdampft ist. Es ist allerdings eine Sicherheitsröhre angebracht, die bis auf einen Zoll vom Boden des Kessels reicht und erst dann Dampf ausstösst, wenn die Wasserfläche niederer geworden. Man ist aber nicht immer im Laboratorium gegenwärtig, um diesen Dampf beobachten zu können und so ist es schon hie und da geschehen, dass die zinnernen Geräthschaften geschmolzen sind. Ueber diess muss von Zeit zu Zeit Wasser nachgegossen werden, wozu man dann in der Regel selten anderes als kaltes hat, dadurch wird aber die Arbeit auf einige Zeit unterbrochen, denn das Wasser ist nicht so geschwind wieder ins Kochen gebracht. Diesem Uebelstand begegnet man am besten durch einen Schwimmer; ich habe einen solchen bei meinem Apparate eingerichtet; er befindet sich in der hintern Ecke des Kessels auf der dem Kühlfass zugekehrten Seite und steht mit diesem in Verbindung, so dass nun der Kessel aus demselben gespeisst wird. Es versteht sich, dass zu dieser Einrichtung erforderlich ist, das Kühlfass höher zu stellen, als es bisher stand, so dass die davon ausgehende Röhre etwa 6—8 Zoll von dem obern Rande desselben absteht. Diese Röhre hat $\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser, ist von Messingblech, das innen und von aussen verzinnt ist und besteht aus drei Theilen, um den Apparat geschickt auseinander nehmen zu können.

Der eine Theil ist an das kupferne Kühlfass angelöthet, der andere auf dem Deckel des Kessels und beide durch eine messingene und verzinnte Schraubenbüchse verbunden. Der dritte Theil steht mit dem Schwimmer in Verbindung und ist innerhalb des Kessels eben so an den mittleren Theil angeschraubt. Der Schwimmer ist so gestellt, dass sich der Hahn schliesst, wenn das Wasser $2\frac{1}{2}$ Zoll hoch im Kessel steht. Man sieht wohl, dass, sobald der Wasserspiegel durch das Verdampfen des Wassers fällt, sich der mit dem Schwimmer in Verbindung stehende Hahn öffnet und nur heisses Wasser wieder ausfliesst, dass also hierdurch keine Unterbrechung stattfinden kann. In Orten, in denen man genöthigt ist, sich eines harten Wassers zu bedienen, das viel erdige Theile enthält und folglich viel Pfannenstein absetzt, hat man bei Handhabung dieser Einrichtung jeden Morgen, bevor gefeuert wird, den Schwimmer durch Auf- und Abwiegen thätig zu machen, damit sich die in den Scharnieren festgesetzte Kruste ablöst. Trotz dieses Schwimmers habe ich doch die bisher angewendete Sicherheitsröhre beibehalten, um dadurch zu erfahren, wenn etwa jener seine Schuldig-

keit nicht thut, welches bei hartem Wasser öfters geschehen kann, wenn man die Reinigung desselben vergessen haben sollte.

Die Feuerung des Kessels geschieht durch Anthracit von Offenburg und es bedarf täglich nicht mehr als für 4 kr., der Zentner zu 36 kr. franco Lahr gerechnet, oder für eben soviel Kuchen aus Anthracitstaub, Leinen und Sägmehl verfertigt. Das Feuer kommt nicht nur wohlfeiler als Holz zu stehen, sondern es ist auch das Angenehme damit verbunden, dass man nicht nöthig hat so oft darnach zu sehen und nachzulegen, da die Anthracitkohle eine stete, gleichförmige, langdauernde Hitze ausströmt, jedoch muss die Thüre am Schürloch gut verschlossen gehalten werden.

Der Dörrofen ist der Sicherheit vor Feuersgefahr wegen nicht von Holz, sondern von Backsteinen aufgemauert und zwar so, dass zwei Wände in der Ecke des Laboratoriums sind, die vordere die Thüre enthält, die dem Ofen zugekehrte Seite hohl ist und die Rauchleitung der zwei Feuerheerde enthält, nämlich jene des Destillirapparates und die besondere des Dörrofens. Der letztere ist nämlich noch mit einer eigenen Feuerung versehen, die unter einer eisernen Platte angebracht ist, welche nur dann in Thätigkeit kommt, wenn die Luftheizung nicht ausreichen sollte; er wird ebenfalls mit demselben Material geheizt. Beide Rauchleitungen ziehen in den Schornstein, welcher unten durch eine Klappe von schwarzem Eisenblech verschlossen ist, damit keine kalte Luft in denselben einströmen kann, die dem Brennen des Anthracits mehr hinderlich ist. Einige Zoll über der Eisenplatte in der Oeffnung, wodurch die erwärmte Luft einströmt, ist die ganze Fläche des Dörrofens mit einem Drahtgitter bedeckt, welches verhindert, dass brennbare Körper auf jene fallen und sich entzünden können. *(B. R. XXIII. p.* 394—398.*)*

Einige Versuche über ein inländisches Opium, von HEUMANN in Bayreuth.

Das zu diesen Versuchen verwendete Opium war während des Sommers 1840 aus blauem und zum Theil weissem Mohn durch Abschneiden der unreifen Samenkapseln mittelst eines scharfen Messers und Aufsammeln des auf den Schnittflächen erscheinenden Milchsafts in einer Glasschale gewonnen; jeder einzelne Stengel der Mohnpflanze lieferte vier Tropfen Safts, womit die Saftgefässe entleert erschienen. Das durch Eintrocknen dieses Saftes an der Luft erhaltene Opium war vollkommen frei von Unreinigkeiten, besonders von Theilen der Epidermis, mit welchen das orientalische Opium so häufig und zuweilen in bedeutender Menge vermengt ist. Es besass den eigenthümlichen Opiumgeruch in hohem Grade, einen sehr bittern Geschmack und braun-

gelbe Farbe; in Wasser gelegt weichte es vollkommen auf, kurz es theilte alle physischen Merkmale mit dem besten orientalischen Opium.

Der Vorschrift von Mohr zu Folge wurde nun die quantitative Bestimmung des Morphins in dem oben beschriebenen inländischen Opium auf folgende Weise vorgenommen. 1,5 Unzen des Opiums wurden durch dreimaliges Maceriren, jedesmal mit 4 Unzen reinen Wassers und Pressen vollkommen erschöpft, sämmtliche Auszüge vereinigt und filtrirt; der klaren Flüssigkeit Kalkbrei, der aus drei Drachmen Aetzkalk bereitet war, zugesetzt, bis zum Kochen erhitzt und das Aufwallen einige Minuten unterhalten; durch Filtriren und Auswaschen des überschüssigen Kalkbreis erhielt man eine klare Flüssigkeit von tief weingelber Farbe; in dem Grad, als durch Verdampfen das Volumen derselben abnahm, wurde sie dunkler unter Abscheidung eines voluminösen Niederschlags von schwarzbrauner Farbe. Die auf $3\frac{1}{2}$ Unzen eingeengte braungefärbte Flüssigkeit wurde, nachdem durch Filtriren jener nicht unbedeutende Niederschlag, der neben etwas kohlensaurem Kalk aus einer organischen Materie bestand, getrennt worden, mit 45 Gran gepulverten Salmiaks versetzt, schnell bis zum Kochen erhitzt und zum Erkalten bei Seite gestellt. Die ganze Flüssigkeit war nach mehreren Stunden zu krystallinischen Nadeln erstarrt; dieselben waren aber so dunkel gefärbt, dass es nothwendig erschien, sie in verdünnter Salzsäure zu lösen und die wieder abgedampfte Flüssigkeit auf gleiche Weise, wie das erstemal, mit Aetzkalk und Salmiak zu behandeln; das jetzt erhaltene krystallinische Morphin war zwar weniger gefärbt, konnte indess um so weniger als ein reines Präparat gelten, als es neben dem, die dunkle Farbe bedingenden Harzgehalt, auch nicht frei von Narcotin war.

Dieses gefärbte Morphin, dessen Gewicht im getrockneten Zustande 48,5 Gran (6,74 p. c.) betrug, wurde als feines Pulver wiederholt mit Aether wieder digerirt, es gab an diesen 1,9 Gran stark gefärbten Narcotins ab.

Unter solchen Umständen konnte, um reines Morphin und reine Morphinsalze zu erzielen, die Behandlung des auf die eben beschriebene Methode erhaltnen unreinen Morphins mittelst Weingeist nicht umgangen werden; es gelang auch, nachdem durch kalten Weingeist der harzige Farbestoff entfernt war, weisses Morphin in Krystallen und daraus absolut farbelose Salze zu erhalten.

Die nach der Ausscheidung des Morphins mittelst Salmiak hinterbleibende dunkelbraungefärbte Flüssigkeit, hatte nach Verlauf mehrerer Monate an den Wänden des Gefässes krystallinische Rinden von brauner Farbe abgesetzt. Sie waren in Weingeist und Wasser leicht löslich mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes; aus der wässerigen Lösung krystallisirte ein Salz in feinen federförmigen Krystallen, der Geschmack desselben war

bitter; weder Lackmus noch Kurkumäpigment wurden verändert; im Platinlöffel erhitzt schmolz es, verbrannte mit Flamme ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Das Verhalten zu Reagentien bewies, dass es salzs. Morphin war; es wog 5,9 Gran.

Aus dem Opiumrückstande liessen sich 27 Gran farbloses kryst. Narkotin darstellen. *(B. R. XXIII. p.* 403—410.*)*

Ueber das Veilchenpigment, von Schlesinger.

Ueberall werden zu Bereitung des *Syrupus Violarum* zinnerne Gefässe vorgeschrieben, weil er darin schöner blau wird, als in porcellanenen. Dabei wird, wie sich der Verf. durch Einäscherung des Syrups überzeugt, stets Zinn aufgenommen, und dieser Zinngehalt ist auch Ursache, dass mancher Veilchensyrup von freier Essigs. nicht nur nicht geröthet (auch der in Zinngefässen bereitete Veilchenessig ist blau), sondern sogar grün gefärbt wird.

Versetzt man blauen Veilchenessig mit Zinnchlorür, so entsteht ein grünliches Schillern; Ammoniakzusatz fällt dann unter Entfärbung der Flüssigkeit den Farbstoff in Verbindung mit dem Zinn. Der Niederschlag ist in Salpeters. ohne, in Ammoniak mit ziemlich gelber, in Salzs. mit blassrother Farbe löslich.

Das Veilchenpigment stellte der Verf. rein auf folgende Weise dar: Man überschüttet die sorgfältig gereinigten Petala in einem verschliessbaren Glasgefässe schwach zusammengedrängt so weit mit 86° Weingeist, dass sie davon bedeckt sind, und lässt sie luftdicht damit 2—3 Tage in Berührung. Wenige Minuten, nachdem der Weingeist aufgeschüttet worden, färbt sich dieser schön blau; doch schon nach einigen Stunden ist diese Farbe in eine unansehnliche blassröthliche übergegangen, die nach längerer Zeit noch blässer wird. Man kolirt sodann und presst in einer reinen Leinwand die Blumenblättchen möglichst aus, lässt sedimentiren und filtrirt dann. Das Filtrat wird im Wasserbade so weit abdestillirt, dass der Rückstand in der Retorte noch tropfbar flüssig ist, den man dann auf offener Schale bis zur Syrupsconsistenz einengt, erkalten lässt und hierauf mit ungefähr 10 bis 30 Theilen Wasser überschüttet. Es löst sich nun schnell das blaue Pigment im Wasser auf, während ein grünlich gelbes Chlorophyll auf der Schale zurückbleibt. Man filtrirt die wässrige Lösung und dampft sie bei stetem Umrühren bis zur Syrupsconsistenz ein, der das blaue Pigment darstellt, was bei 50° C. warmer Luft vollkommen trocken wird. Man erhält auf diese Weise 5,3 p. c. von frisch angewendeten Veilchen. Die Temperatur darf, beson-

ders gegen das Ende des Eindampfens nicht überschritten werden, weil das Pigment dadurch zuerst violett, dann schmutzig und blassroth wird.

Die Empfindlichkeit dieses Pigments für Säuren und Alkalien ist sehr gross, wesswegen es auch zu Reagenspapieren benützt zu werden verdient, und schon aus dem Grunde, weil man aus einem einzigen Streifchen die saure oder alkalische Natur einer Flüssigkeit erkennt, wo im ersteren Falle das Papier karmoisinroth, im letzten dunkel grasgrün gefärbt erscheint.

Zur Darstellung der Reagenspapiere braucht man keine frische Veilchen, sondern kann die bereits mit Wasser erschöpften, von der Bereitung des Syrups übrig gebliebenen Petala, nachdem sie getrocknet worden, mit Weingeist digeriren, und dann weiter, wie oben angegeben, verfahren, welche Operation noch mehrmals wiederholt werden kann, und wo man jedesmal Pigment erhalten wird. Nach jedesmaliger Digestion sind die Petala farblos, werden aber beim Trocknen wieder blau; es scheint also, als sei das blaue Pigment ein Oxyd eines farblosen oder weissen Körpers, das bei Ausschluss der Luft vom Weingeiste wieder reducirt, und erst beim Eindampfen an der Luft wieder oxydirt wird, wesswegen auch die damit bereiteten Reagenspapiere nicht verändert werden. Bereitet man sich die Papiere, so braucht man die geistige Tinctur nur abzudampfen, und das Extract soweit mit Wasser zu verdünnen, dass das im Filtrate tingirte Papier einem bereits von der Sonne ziemlich entfärbten blauen Lackmuspapiere gleiche.

Ein übrigens eben so empfindliches und noch billiger zu stehen kommendes Reagenspapier gibt der in allen Gärten angebaute blaue Kohl, dessen Blätter (ob sie blau oder grün sind, ist ganz gleich) in einen steinernen Mörser zerstossen und in reiner Leinwand ausgepresst werden. Der so erhaltene Saft kann mit der Hälfte seines Gewichtes Weingeist vermischt, und filtrirt werden, und in diesem Filtrate wird das Druckpapier 1 — 2mal getränkt. Dieses Papier ist sehr wenig bläulich oder grünlichgrau gefärbt, und gibt doch mit Säuren ein eben so schönes und grelles Roth, als es mit Alkalien ein schönes Grün gibt. Selbst eine concentrirte Abkochung der Blätter in Wasser ertheilt einem eingetauchten Papiere fast hinreichende Empfindlichkeit.

Wenn übrigens der Verf. glaubt, dass durch Veilchen- und Kohlpapier das Lackmuspapier verdrängt werden könne, so geht er darin, wie auch Buchner bemerkt, zu weit. Die Empfindlichkeit des letztern ist weit grösser, wie man sich durch verdünnte Essigs. leicht überzeugen kann. Auch wirken Kohlens., Bors., Benzoës., Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür auf jene Pigmente nicht mit saurer Reaction. *(B. R. XXIII. p.* 410—417.*)*

Kleinere Mittheilungen.

Analyse eines Pferdedarmsteines, von GIRARDIN. Das untersuchte Concrement, von unregelmässiger Gestalt, hatte etwa die Grösse eines Apfels, wog 311 Gr., war äusserlich hellbraun, glatt, innerlich von krystallinischer Structur, gelbbraun, ohne concentrische Lagen; den Mittelpunkt bildete eine platte, weisse, krystallinische Masse von kohlens. Kalk. Spec. Gew. 1,741, die Masse mit dem Messer schneidbar; Pulver isabellgelb. Beim Erhitzen entwickelte sich W. und Ammoniak (durch Zersetzung der phosphors. Ammoniak-Magnesia) und die Masse entfärbte sich. Die Analyse ergab in 100 Th.: 14 Wasser, 48 phosphors. Ammoniak-Magnesia, 19 phosphors. Kalk, 0,8 unlösliche organ. Substanz, 6,6 Eiweiss und im W. lösliche Salze, 4,0 alkoholisches Extract, 7,0 in Aether lösliches Fett. — Zu bemerken ist, dass das Pferd, von dem der Darmstein herrührte, fast nur mit Kleien gefüttert wurde. *(Journ. de Ph.* 1840. *p.* 420—423.*)*

Formeln zu Anwendung des milchs. Eisens, von CAP. a) Pastillen: ℞ *Ferr. lact.* 30 *gr., Sacch. albiss.* 360 *gr., mucil. g. arab. q. s.; m. f. pastilli pond.* 65 *centigr.* b) Syrup: ℞ *Ferr. lact.* 4 *gr., misce triturando cum sacch. alb.* 16 *gr., s. in aq. dest. ferv.* 200 *gr., adde sacch. albiss.* 386 *gr., diger. in baln. mar. usque ad solut. completam, dein filtra et serva in vasis bene clausis.* c) Pillen: ℞ *Ferr. lact., pulv. rad. Alth. ana* 1 *gr., mell. q. s. ut f. pilul. No. XX; quae statim obducentur argento sive capsula gelatinosa. (Journ. de Pharm.* 1840. *p.* 256—257.*)*

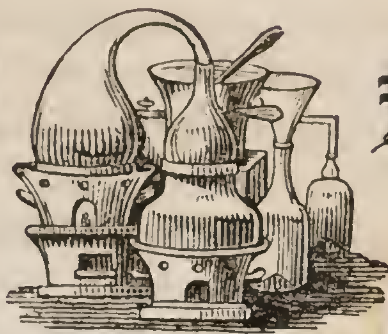
Analyse der Asche von *Salsola Tragus.* GUIBOURT hat in der Asche dieser an der Küste bei Cherbourg gesammelten Pflanze nur Kali, kein Natron gefunden. Die Asche bestand nämlich in 100 aus 29,04 kohlens. Kali, 17,89 Chlorkalium, 4,93 schwefels. Kali, 40,26 kohlens. Kalk, 7,88 phosphors. Kalk und Eisenoxyd. (*Journ. de Ph.* 1840. *p.* 264.)

Zersetzung der Jodsäure durch thierische Substanzen. SIMON und LANGONNÉ haben gefunden, dass bei Vergiftungsuntersuchungen die Jodsäure zu unmittelbarer Nachweisung von Opiumbestandtheilen im Mageninhalte darum nicht tauglich ist, weil sie bereits durch die anwesenden thierischen Substanzen unter Freiwerden von Jod zersetzt wird. *(Journ. de Pharm.* 1840. *p.* 744.)

Oel aus den Samen der *Achros mammosa (sapotille mammée.)* GAYTAN hat in diesen Samen ziemlich viel Amygdalin und ein bei 15° schmelzendes, fettes Oel gefunden, welches durch Verseifung Fettsäure liefert, die bei 65° schmelzen und sich in eine feste, erst bei 70° schmelzende und eine flüssige, bei 0° noch nicht erstarrende Säure trennen lassen. Dieses Oel scheint also zu den stearinhaltigen Pflanzenfetten zu gehören. *(Journ. de Pharm.* 1840. *p.* 771.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



18. Decbr. 1841. **№. 58.**

Redaction: *Dr.* **A. Weinlig.**

Ueber die Zersetzung des Quecksilberchlorids durch Schwefelwasserstoff und Schwefelmetalle, von Pagenstecher.

H. Rose hat bereits gezeigt, dass der weisse Niederschlag, welcher von Schwefelwasserst. in einer Sublimatlösung erzeugt wird, kein Calomel, sondern eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Quecksilbersulfid sei. — Dieser Niederschlag ist jedoch schwer von bestimmter Beschaffenheit zu erhalten; giesst man Sublimatlösung zu Schwefelwasserstoffwasser, so fällt schwarzes Schwefelquecksilber nieder. Verfährt man umgekehrt, so ist der N. erst Orangefarbig und wird später Blassgelb; die Orangefarbe ist namentlich sehr rein, wenn beide Körper in Alkohol aufgelöst sind. Kochendheisser Alkohol und Aether ziehen aus dem gelben Niederschlage etwas Schwefel aus; Alkalien verhalten sich ähnlich, wie Rose angab; in der Hitze sublimirt erst etwas Schwefel, dann ein weissgrauer Anflug (Calomel ?) und zuletzt ein schwarzer, reducirtes Quecksilber enthaltender Ueberzug; dabei entwickeln sich saure Dämpfe. Die von den Niederschlägen abfiltrirte Flüssigkeit enthält in jedem Falle freie Salzsäure. Der gelbe Niederschlag scheint also Calomel in Verbindung mit Schwefelquecksilber zu enthalten.

Der Verf. hat sich überzeugt, dass nicht allein feuchtes Schwefelquecksilber, wie schon Rose zeigte, sondern auch Schwefelblei, Schwefelkupfer, einf. Schwefeleisen, Schwefelzink, einf. Schwefelzinn, Schwefelcadmium (frisch gefällt) die Sublimatlösung langsam und vollständig zersetzen,

indem sich Chlorüre der Metalle bilden. Goldschwefel verwandelt sich, wie der Verf. schon früher zeigte, in Sublimatlösung in einen voluminösen weisslichen Niederschlag und die Flüss. enthält dann nur noch Salzsäure. Im Niederschlage sind offenbar Quecksilberchlorid, Quecksilbersulfid und Antimonoxyd enthalten.

Die auflöslichen alkalischen Schwefelmetalle zersetzen Sublimatlösung plötzlich auf ähnliche Weise.

Schwefelarsenik veranlasst bei Digestion mit Sublimat einen gleichen Austausch und das Arsen findet sich daher als Chlorarsen in der Flüssigkeit wieder, was sich vielleicht zu Unterscheidung des Schwefelarsens benutzen liesse. *(B. R. XXIII. p.* 1—16.)

Ueber das Vorkommen des Vanadins in den verschiedenen Kupferschiefer-Schlacken und metallischen Produkten von den Mannsfelder Hütten, von Sangerhausen in Thüringen und der Friedrichshütte bei Richelsdorf in Hessen, von C. Kersten in Freiberg.

Vor einiger Zeit hatte der Verf. in Pogg. Annalen mitgetheilt, dass die blauen Schlacken von dem Verschmelzen der Kupferschiefer im Mannsfeld'schen Vanadin enthalten. Seitdem hat er die Untersuchungen über diesen Gegenstand fortgesetzt, und nicht allein in allen blauen Schieferschlacken von den verschiedenen Mannsfelder Kupferhütten Vanadin gefunden, sondern auch, wie zu vermuthen stand, in den anders gefärbten Erzschlacken, z. B. den schwarzen und grauen, obschon in den letzteren in sehr kleinen Mengen. Diese Beobachtungen machten es im hohen Grade wahrscheinlich, dass auch die Schlacken von der Kupferhütte bei Sangerhausen in Thüringen, welche Hütte ebenfalls Kupferschiefer verschmilzt, Vanadin enthalten würden, und da dem Verf. eine sehr vollständige Sammlung Sangerhäuser Kupferschiefer-Schlacken von verschiedener Färbung und Beschaffenheit zur Verfügung stand, so nahm er Veranlassung, auch diese Schlacken (acht Varietäten, blaue, schwarze, braune, graue u. s. w.) auf Vanadin zu prüfen. Als Resultat dieser Untersuchungen ergab sich, dass diese Schieferschlacken von Sangerhausen sämmtlich Vanadin enthalten, und zwar die blauen und schwarzen am mehrsten, die braunen und grauen am wenigsten. — Hierauf wurden drei Varietäten Kupfererz-Schlacken von der Friedrichshütte, unweit Richelsdorf in Hessen, welche gleichfalls Kupferschiefer zugute macht, untersucht. In allen gab sich ein Gehalt von Vanadin deutlich zu erkennen.

Die Vermuthung liegt demnach sehr nahe, dass das Vanadin ei

wesentlicher Begleiter der Mannsfelder Kupferschiefer-Formation und ihrer Fortsetzung zu Richelsdorf u. s. w. sei.

Um darüber Gewissheit zu erlangen, ob das Vanadin bei dem Verschmelzen der Kupferschiefer auch in die metallischen Schmelzproducte übergehe, wurden mehrere derselben darauf untersucht. Diess geschah auf die Weise, dass grössere Quantitäten ($\frac{1}{2}$ bis 1 Pfund) durch mehrmaliges Glühen an der Luft so vollständig als möglich oxydirt wurden, worauf man sie mit Soda und Salpeter mehrere Stunden stark glühte. Die geschmolzenen Massen wurden mit siedendem Wasser ausgelaugt, die erhaltenen Flüssigkeiten filtrirt, zur Trockniss verraucht, und nach bekannten Methoden auf Vanadin geprüft. Man fand auf diese Art dieses Metall nicht allein in den Kupfersteinen, Schwarzkupfer u. dergl., sondern auch in Gaarkupfer, woraus hervorgeht, dass das Vanadin das Kupfer theilweise, durch alle Schmelzoperationen, gleichwie Silber, Eisen, Nickel u. s. w. begleitet.

Der Umstand, dass die oxydirten Verbindungen des Vanadins sehr hervorstechende Eigenschaften besitzen, auf dem nassen Wege die empfindlichsten Reactionen bewirken, und das metallische Vanadin sich leicht mit anderen Metallen vereinigt, lässt muthmaassen, dass dasselbe bei dem Kupferschiefer-Schmelzprocesse keine ganz indifferente Rolle spielen dürfte. — Da das Vanadin ganz ungeschmeidig ist, und auch die Legirungen dieses Metalles, welche Berzelius darstellte, nicht geschmeidig waren, so ist die Frage, ob nicht vielleicht manche Erscheinungen bei dem Gaarmachen der Schwarzkupfer aus Kupferschiefern, welche man bisher alleinig bald einem Gehalte des Kupfers an Kupferoxydul, bald an Kohlenstoff, Eisen, Blei u. s. w. zuschrieb, theilweise auf Rechnung eines Vanadingehaltes kommen möchten! (Pogg. *Ann. LII. p.* 629–632.)

Vergleichende Untersuchung der *rad. Taraxaci* im Herbst und Frühjahr, von Frickhinger.

Bereits früher ist durch Widnmann und Andere auf den Unterschied aufmerksam gemacht worden, welcher zwischen dem Extract der im Frühjahr und der im Herbst gegrabenen *rad. Taraxaci* Statt findet; Overbeck hat insbesondere auch gezeigt, dass der Inulingehalt im Herbste weit bedeutender ist. Der Reichthum der Frühlingswurzel an Salzen, Eiweiss und Wachs, so wie das Vorherrschen von Extractivstoff, Zucker und Inulin in der Herbstwurzel fand auch Frickhinger bestätigt. Die Herbstwurzel enthält auch weniger Wasser, als die Frühlingswurzel, trocknet daher schneller aus und geht auch bei der Maceration mit Wasser nicht so schnell in Gährung über.

Nach des Verf. Versuchen ist der in dem Frühjahrsextracte vorhandene Mannit erst ein Produkt dieser Gährung und findet sich eben so wenig ursprünglich in der Wurzel, wie eine organische Säure. BUCHNER jun. bemerkt hierzu, dass ihm mehrmals weissliche, warzige Absätze aus *Extr. Tarax.* vorgekommen sind, die wesentlich aus einem Kalksalze mit organischer Säure bestehen.

Was nun die analytischen Resultate anlangt, so ergeben sich diese speciell aus folgender Uebersicht, der wir nur beifügen, dass der Verf. die Analyse absichtlich, aus leicht zu errathenden Gründen, mit der Anwendung des kalten Wassers begann. Die Asche betrug in der Herbstwurzel 5,5, in der Frühjahrswurzel 7,8 p. c. und bestand aus kohlens. Kali und Natron, schwefels. Kali, Chlorkalium, kohlens., phosphors. und schwefels. Kalk und Kieselerde. 100 Theile frischer Löwenzahnwurzel enthielten aber:

		Im Herbst.	Im Frühj.
	Wasser	72,23	79,94
	Eiweiss	0,33	0,52
Kaltes wässrig. Extr.:	a) in Alkohol unlöslich. Antheil (Eiweiss, Mannit, Extractivstoff, Schleim und Salze)	6,41	1,36
	b) in Alkohol löslich. Antheil (Extractivstoff, Zucker, Mannitspuren, Chlorkalium)	3,66	3,45
Heisses wässrig. Extr.:	c) in Alkohol unlöslicher Antheil (Extractabsatz, Inulin, Kali- und Kalksalze)	3,04	0,88
	d) in Alkohol löslich. Antheil (Extractivstoff, Gerbstoffspuren, Salze)	1,78	1,60
	Wachs	0,13	0,18
	Verlust an Inulin	2,94	2,86
	In Wasser unlöslich. Rückst.	9,16	9,02
		99,68	99,81

(*B. R. XXIII. p.* 45—82.)

Bemerkungen über die BLAUD'schen Pillen, von SIMONIN und BOUDET.

SIMONIN giebt zu Bereitung der BLAUD'schen Pillen folgendes Verfahren an: Man pulverisire gleiche Theile reines krystall. schwefels. Eisenoxy

dul und reines kohlens. Kali, jedes für sich, reibe dann die Pulver zusammen, bis zu anfangender Liquefaction, setze eine hinreichende Menge Honig zu, um eine halbflüssige Masse zu erhalten, die man dann über gelindem Feuer zur Pillenconsistenz bringt.

Boudet bestätigt nun zwar, dass man auf diese Weise unter Anwendung von Eisenvitriol und kohlens. Kali ana 100 Gr. und Honig 50 Gr. 130 Gr. einer dunkelgrünen, sehr gut zu behandelnden Pillenmasse erhalte; glaubt aber doch, dass trotz der rühmenswerthen Anwendung des Honigs bei Abdampfung einer schon so consistenten Masse eine Veränderung nicht ganz zu vermeiden sei. Er wünscht daher folgende Abänderung eingeführt zu sehen.

Man pulverisire 16 Gr. reinen krystallisirten Eisenvitriol, trockne das Pulver bei 30—40°, zerreibe es aufs neue und menge es mit 16 Gr. trocknen, vorher pulverisirten kohlens. Kalis und setze endlich q. s. (circa 12 Gr.) Honig zu, um eine anfangs weiche, bald aber erhärtende Pillenmasse zu bekommen. Die Farbe der Masse ist grün. Das Wesentliche dieser Abänderung ist also die vorgängige Entfernung des Krystallisationswassers aus dem Eisenvitriol, um jede spätere Erwärmung unnöthig zu machen. (*Journ. de Pharm.* 1841. *p.* 153—154.)

Resultate der Prüfung des Kupferschiefers, so wie mehrerer damit vorkommenden metallischen Mineralien auf Vanadin, von C. Kersten in Freiberg.

Seit seinen früheren Mittheilungen über das Vorkommen von Vanadin in den Schlacken und anderen Produkten vom Verschmelzen der Kupferschiefer im Mannsfeld'schen, Thüringen und Riegelsdorf in Hessen, hat der Verfasser Untersuchungen über diesen Gegenstand fortgesetzt, namentlich mehrfach Versuche angestellt, um die Quelle des Vanadingehaltes jener Produkte aufzufinden. — Er prüfte in dieser Absicht zuerst die gewöhnlichen Kupfererze des Kupferschiefers, als: Kupferglanz, Buntkupfererz und Kupferkies, dann Schwefelkies; ausserdem auch noch den Kupferindig von Sangerhausen. In keinem der genannten Mineralien konnte auch nur eine Spur Vanadin aufgefunden werden. Hierauf wurde der dichte Flussspath von Rottleberode am Harze, welcher bei dem Verschmelzen der Kupferschiefer als Flussmittel zugeschlagen wird, auf einen Gehalt an Vanadin geprüft, indessen mit gleichem negativen Resultate. — Endlich unterwarf man mehrere Stücke Kupferschiefer, an welchen mit der Lupe keine metallischen Beimengungen sichtbar waren (worin aber stets bei der Analyse kleine

Mengen von Kupfer gefunden wurden), der gedachten Prüfung. Diess geschah auf die Weise, dass die Kupferschiefer, nach dem Verbrennen des Bitumens, mit Salpeter und Soda geschmolzen wurden, worauf man die geschmolzenen Massen auskochte, die abfiltrirten Flüssigkeiten in der Wärme neutralisirte, zur Trockniss eindampfte und die Satzmassen wieder in Wasser aufnahm. Durch die erhaltenen Flüssigkeiten wurde Schwefelwasserstoffgas geleitet *, worauf man sie mit Chlorbaryum fällte, oder Ammoniak dann Schwefelammonium und hierauf eine Säure zufügte. — In allen untersuchten Kupferschiefern wurde auf diese Weise Vanadin aufgefunden, wodurch es im hohen Grade wahrscheinlich wird, dass die eigentliche Kupferschiefermasse vanadinhaltig ist, und so weit meine Beobachtungen reichen, enthalten die Kupferschiefer eben so viel Vanadin, als die Schlacken vom Verschmelzen desselben. — Dieses Ergebniss möchte den Umstand erklären, dass die metallischen Produkte vom Verschmelzen der Kupferschiefer bei weitem weniger Vanadin, als die Schlacken davon enthalten.

Wahrscheinlich ist das Vanadin mit den erdigen Bestandtheilen des Kupferschiefers verbunden, oder dieser ist, ähnlich wie der von F. Svanberg untersuchte Hydrophit vom Taberge, mit einem vanadinsauren thonerdehaltigen Minerale gemengt.

Ob sich das Vanadin als Oxyd oder als Säure in dem Kupferschiefer befinde, lässt sich schwer mit Sicherheit ermitteln, da der Kupferschiefer, vor seiner Prüfung auf gedachtes Metall, zur Zerstörung des Bitumens, durchgeglüht werden muss. — Durch Behandlung des rohen Schiefers mit Säuren hat der Verf. kein Vanadin ausziehen können, was wohl der Fall hätte sein müssen, wenn dasselbe als Salz, z. B. als vanadinsaures Kupferoxyd darin enthalten wäre.

In den Rohschlacken von Kupferhütten, welche keine Kupferschiefer, sondern andere Kupfererze verschmelzen, als von Fahlun und Ryddarhyttan in Schweden, Caafjord (Alten) in Finmarken, und Moldawa im Bannat, so wie in den Freiberger und Antonshüttner Roh- und Kupfererzschlacken fand sich kein Vanadin, wodurch die Ansicht sehr unterstützt wird, dass die-

* Bei den zahlreichen Versuchen, bei welchen der Verf. kupferoxydhaltige Mineralien und Hüttenprodukte, in Beziehung auf obigen Gegenstand, mit kohlensauren Alkalien und Salpeter schmolz, beobachtete er stets, dass die alkalischen Flüssigkeiten, erhalten durch Auflösen der geschmolzenen Massen, nach dem Filtriren durch doppelte Filter und Neutralisation mit Säuren, durch Schwefelwasserstoffgas braun gefällt wurden, welcher Niederschlag in Schwefelkupfer bestand. — Das Kupferoxyd löst sich daher in geringer Menge in kohlensauren Alkalien auf dem trocknen Wege auf!

ses Metall in der Bergart, aber nicht in den Kupfererzen des Kupferschiefers enthalten ist. (Pogg. *Ann. LIII. p.* 385—387.)

Uebersicht mehrer Mineralwasseranalysen der neuern Zeit.

Der Rakoczy in Kissingen ist von Schnedermann im Göttinger Laboratorio mit folgendem Resultate analysirt worden.

In 10000 Wasser fanden sich:

	Ohne Krystallw.	Mit Krystallw.
Chlornatrium	61,509	61,509
Chlormagnesium	8,720	16,881
Schwefels. Natron	5,409	12,229
Schwefels. Kalk	4,964	6,267
Kohlens. Kalk	10,222	10,222
Kohlens. Magnesia	0,590	0,590
Kohlens. Eisenoxydul	0,137	0,137
Schwefels. Kali	0,972	0,972
Kieselsäure	0,069	0,069
	92,592	108,876

Ausserdem Brommagnesium, kohlens. Strontian und Manganoxydul, Thonerde, ein phosphors. Salz und organische Materie in nicht bestimmbaren Mengen. Die freie Kohlens. wurde nicht bestimmt, da das W. nicht an der Quelle selbst analysirt wurde. Das spec. Gew. des Wassers war = 1,008 bei + 20°,5 C. (*Ann. d. Ch. u. Ph. XLI. p.* 120.)

Torosiewicz hat eine Anzahl galizischer Mineralwässer untersucht. Eine zu Podgorcze bei Krakau kürzlich erbohrte Quelle (Temp. im Bassin 8° R.) ist nicht reich an festen Bestandtheilen; sie enthält *per* Pfd. 3,45 Gran Gyps, nebst etwas Kieselerde und Quellsäure und 14,68 Gr. Chlornatrium, schwefels. Natron und schwefels. Magnesia. Das W. hat ein spec. Gew. = 1,004 und der Geruch deutet auf eine Spur von Schwefelwasserstoffgas.

Ebenfalls in der Nähe von Krakau liegt Swoszowice. Hier findet sich eine kalte Schwefelquelle. Das W. hat ein spec. Gew. = 1,003, eine Temp. = 8,75° R.; es ist klar, wird an der Luft milchig und die Anwesenheit eines schwefelwasserstoffsauren Salzes wird dadurch wahrscheinlich, dass Säuren den Geruch sehr verstärken. In 1 Pfd. des Wassers finden sich 1,6 cub″ Schwefelwasserstoffgas, 12,65 Gr. Gyps, 4,18 schwefels. Magnesia, 4,71 kohlens. Kalk, 0,22 Kieselerde.

Die Salzsoole, deren man sich in Wieliczka zum Baden bedient,

nämlich das Wasser des unterirdischen Salinen-Hauptsees, hat ein spec. Gew. = 1,2099 und enthält *per* Quart (24 Unzen Maass) 3820 Gr. Chlornatrium, 21 Chlormagnesium, 3 Chloreisen, 24 schwefels. Magnesia, 8 schwefels. Kalk, 24 schwefels. Natron und Spuren eines harzigen Extractivstoffs. Der Verf. giebt folgende tabellarische Uebersicht der gegenwärtig wirklich benutzten galizischen Mineralquellen:

Verzeichniss der galizischen Mineralwässer, welche von den Kurgästen besucht werden:

Kreis.	Ort.	Beschaffenheit des Mineralwassers.
Bochnia	Swoszowice	Schwefelwasser.
detto	Wieliczka	jodhaltige salinische Wässer und die Salzsoole.
Brzezany	Nowosielce	Schwefelwasser.
Bukowina	Dorna	Eisenwasser.
Jasto	Wiszowa	muriatisch-eisenhalt. Wasser.
Kolomea	Burkut bei Kossów	alkalinischer Säuerl.
detto	Zabokruki	Schwefelwasser.
Lemberg	Lubien	Schwefelwasser.
Przemysl	Skto	Schwefelwasser.
Sambor	Truskawice	brom- und schwefelhaltige Salzsoole.
Sandec	Kroscienko	alkalinischer Säuerl.
detto	Krynica	alkalinischer Säuerl.
detto	Szczawnica	jodhaltiger alkalinisch. Säuerling.
Sanok	Jurowce	salin. Schwefelwasser.
detto	Jwonicz	brom- und jodhaltige alkalinische Wasser und das Eisenwasser.
Stryi	Bolechów	jodhaltige Salzsoole.
detto	Rozdot	Schwefelwasser.
Tarnopol	Konopkowka	Schwefelwasser.
Wadowice	Noszowice	Schwefelwasser.
Ztoczów	Korzów	Eisenwasser.
Zotkiew	Niemiwów	Schwefelwasser.

(B. R. XXIV. p. 1—23.*)*

Zu Chatel Guyon in der Auvergne zählt man 4 sich sehr ähnliche Quellen von einer Temp. = 36° C. Das Wasser der Quelle Lavernière enthält nach BARSE *per* Litre 0,755 Litre Kohlensäuregas, 1,7 Gr. schwefels. Natron, 1,330 Gr. Chlornatrium, 0,50 Chlormagnesium, 0,880 kohlens. Kalk, 0,170 kohlens. Magnesia, 0,340 kohlens. Eisenoxydul, 0,090 schwefels. Alaunerde, 0,074 schwefels. Kalk, 0,067 Kieselerde, 0,004 Thonerde, 0,007 organische Substanz. *(Journ. de Pharm.* 1840. *p.* 484.*)*

Cransac ist ein kleiner Ort, fünf Lieues nördlich von Villefranche im Dep. des Aveyron. Bei demselben befinden sich Quellen in ziemlicher Anzahl, die man z. Th. schon lange benutzt und die für eisenreiche Säuerlinge gelten. O. HENRY und POUMARÈDE haben das Wasser kürzlich untersucht und gefunden, dass es keine Spur von Kohlensäure oder kohlensauren Salzen, auch keine Chlorüre enthält, sondern nur schwefels. Salze, denen es z. Th. seine saure Reaction verdankt, und darunter schwefels. Eisenoxyd und schwefels. Manganoxydul in fast unerhörter Menge. Es ist also ein eigentliches Vitriolwasser und offenbar durch Zersetzung manganhaltiger Schwefelkiese entstanden, an denen das dortige Schieferterrain sehr reich ist. In der Nähe finden sich auch Stellen, wo der Boden so warm ist, dass man darin Höhlungen gemacht hat, die man als natürliche Dampfbäder benutzt, ja der Montet genannte Hügel ist mit sublimirtem Schwefel bedeckt und von Spalten durchzogen, aus denen Flammen und Ströme von schwefligs., salzs. und kohlens. Gas hervorkommen.

Das Wasser der Quelle selbst ist klar, kalt, von tintenartigem Geschmacke, saurer Reaction; an der Luft und besonders beim Kochen trübt es sich und setzt basisch schwefels. Eisenoxyd ab. Die qualitative Analyse ergiebt in derselben schwefels. Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisen und Mangan. Das Eisen ist z. Th. als Oxyd vorhanden, wie sich theils aus den Reactionen, theils aus dem durch die Analyse erhaltenen Schwefelsäureüberschusse ergiebt. In den Analysen ist es jedoch nur als Oxydulsalz aufgeführt. Die Bestimmung des Eisens geschah wegen des zugleich gegenwärtigen Mangans nach FUCHS durch Kupfer und Salzsäure, das Mangan wurde aus dem Verluste berechnet.

Von den vorhandenen Quellen wurden die *source de la Vaisse* und die jetzt nur zum Waschen der Flaschen dienenden *basse Richard* und *basse Bezelgues* gar nicht quantitativ analysirt; die Analyse der andern gab folgende Resultate:

	Source haute Richard.	*S. douce Richard.*	*S. douce Bezelgues.*	*S. haute Bezelgues.*	*S. d'O-mergue.*
Schwefels. Manganoxydul	1,55	0,14	0,40	0,2	0,42
„ Eisenoxydul	1,25	0,15	—	9,0	1,35
„ Magnesia	0,99	2,20	1,12	} 0,4	0,06
„ Thonerde	0,47	1,15	0,95		0,21
„ Kalk	0,75	2,43	1,21		0,06
Kieselerde	0,07	0,02	—	—	—
Org. Substanz	—	0,02	—	—	—
Wasser	994,92	993,89	996,53	990,4	997,90
	100,000	1000,00	1000,00	1000,0	1000,00

Nicht weit von Cransac entspringt auch ein an Kohlensäuregas reicher, an kohlens. Salzen, Kalk, Magnesia, Eisenoxydul und Manganoxydul, aber nur 0,6 *pro Mille* enthaltender Säuerling, genannt *Source du Pré Galtier.* (*Journ. de Pharm.* 1840. *p.* 532—545.)

O. Henry hat im Auftrage der *Académie de Médecine* im J. 1839 wieder eine Reihe französischer Mineralwässer analysirt. Im Eingange seiner Arbeit erwähnt er Einiges über von ihm befolgte analytische Methoden.

Um die Kohlensäure der auf Flaschen gefüllten Wässer zu bestimmen, bohrte er den Kork, nachdem die Flasche gewogen war, mit einem hohlen, oben mit Hahn versehenen Bohrer an, verband das obere Ende desselben mit einer Flasche, die mit einer verdünnten Lösung von Ammoniak und Chlorcalcium gefüllt war, setzte dann die Flasche in ein Wasserbad und öffnete den Hahn. Zuletzt wurde erwärmt und endlich mit längerem Kochen geschlossen. Der erhaltene kohlens. Kalk wurde gewaschen, bei 120° getrocknet und gewogen.

Das kohlens. Natron bestimmt der Verf., wenn es mit erdigen Carbonaten, schwefels. Natron und Chlornatrium vereinigt vorkommt, auf folgende Weise: Er raucht ein gegebenes Gewicht Wasser zur Trockne ab, zieht den Rückstand mit kochendem Wasser aus und theilt die Lösung in zwei gleiche Theile. Der erste Theil wird vorsichtig mit einem kleinen Ueberschusse von essigs. Baryt versetzt, der ausgewaschene und geglühte Niederschlag wird mit Salpeters. behandelt, wobei schwefels. Baryt zurückbleibt, die Lösung mit Ammoniak versetzt, wobei etwa anwesender phosphors. Baryt niederfällt; der Rest des Niederschlags war kohlens. Baryt. Die vom Niederschlage abfiltirte Flüssigkeit dient zu Bestimmung von Chlor und Brom mittels Silberlösung. Der zweite Theil der Lösung wird abgeraucht, der Rückstand sehr stark geglüht, um Alles etwa anwesende Sesquicarbonat in Carbonat zu verwandeln, dann in Wasser gelöst und unter einer Glocke über Quecksilber

durch Schwefels. zersetzt, aus der entwickelten Kohlens. aber das kohlens. Natron berechnet.

Kommt Brom neben Chlor vor (Jod scheidet der Verf. durch Behandlung des Silberniederschlags mit Ammoniak), so fällt man beide durch Silberlösung, rührt den Niederschlag in Wasser an, behandelt längere Zeit mit einem Strome von Schwefelwasserstoff, filtrirt, versetzt das Filtrat mit kohlens. Baryt, raucht zur Trockne ab und glüht den Rückstand. Behandelt man letztern dann mit Wasser und dampft das Filtrat ab, so erhält man ein Gemenge von Chlorbaryum und Brombaryum, aus dem man letzteres durch Alkohol von 38—40° fast vollkommen scharf auflösen kann.

Salpetersaure Salze, die sehr selten in Mineralwässern vorkommen, geben sich, wenn gleichzeitig Chlorüre anwesend sind, dadurch zu erkennen, dass sich bei Behandlung mit Schwefels. Chlorgeruch entwickelt. Im Wasser von St. Galmier fällte der Verf. auf dieses Zeichen hin den Chlorgehalt durch schwefels. Silberoxyd-Ammoniak, filtrirte, dampfte das Filtrat zur Trockne ein, behandelte den Rückstand mit Alkohol von 38° und erhielt bei Verdampfung des letztern in der That salpeters. Magnesia.

Kohlens. Strontian wies der Verf. auf folgende Weise nach: Nachdem der in W. unlösliche Theil der Salze gewogen und geglüht war, sättigte er ihn genau mit verd. Salpeters., behandelte ihn dann mit alkoholhaltigem Wasser, wobei nur salpeters. Kalk, Magnesia und Strontian in Auflösung gingen, verdampfte die Auflösung zur Trockne, brachte den Rückstand in eine lange, unten geschlossene Glasröhre, übergoss ihn mit Alkohol von 40° und schüttelte öfters um; nach zwei Tagen hatte sich das salpeters. Strontian allein am Boden abgesetzt und konnte mit Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen werden.

Mangan bestimmt der Verf. auf folgende Weise: Er behandelt den unlöslichen Theil des Salzrückstandes mit Essigsäure, um die kohlens. Erden auszuziehen, befeuchtet das Ungelöste mit Salpeters., glüht es, behandelt mit Wasser, erhitzt den unlöslichen Theil mit zweifach verdünnter Salzs., trennt die klare Lösung und versetzt sie mit einem kleinen Ueberschusse von Aetzammoniak oder Aetzkali. Der Niederschlag wird ausgewaschen, geglüht und gewogen, dann mit Aetzkali und Chlorkalium erhitzt, hierauf mit kochendem Wasser behandelt und die Flüssigkeit bei Ausschluss der Luft in einer Flasche der Ruhe überlassen. Das Eisen setzt sich als Oxyd ab, und aus dem Filtrate fällt erst nach Behandlung mit etwas Zucker beim Kochen Manganoxyd nieder.

Quellsäure und Quellsatzsäure kann man oft abscheiden, wenn man aus dem unlöslichen Theile des Salzrückstandes durch sehr verdünnte Salpeters. die kohlens. Erden auszieht, das Ungelöste aber mit verdünnter Kalilauge

kocht. Die alkalische Lösung enthält dann die beiden Säuren, wie ihr Verhalten zu Metallsalzen zeigt, nachdem man sie mit Essigs. neutralisirt hat.

Fluorcalcium ist gewöhnlich höchstens in Sinterabsätzen in bestimmbarer Menge vorhanden. Die Erkennung ist leicht. Phosphorsaure Salze in Mineralwässern erkennt man am Besten so, dass man alle Phosphorsäure als phosphors. Baryt fällt, (s. oben) den gewaschenen und geglühten Niederschlag aber nach Vauquelin in einer Glasröhre mit Kalium langsam bis zum Rothglühen erhitzt und den Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure übergiesst. Es entwickelt sich dann Phosphorwasserstoff. Die einzelnen vom Verf. untersuchten Quellen sind nun folgende:

Der Säuerling von St. Galmier unweit Montbrison (Loire) enthält in 1000 Theilen 2,082 Kohlensäure, 1,037 doppelkohlens. Kalk und Magnesia, 0,238 doppelkohlens. Natron, 0,007 doppelkohlens. Stront., 0,009 doppelkohlens. Eisen und Mangan, 0,060 salpeters. Magnesia, 0,216 Chlornatrium, 0,079 wasserfr. schwefels. Natron, 0,180 wasserfr. schwefels. Kalk, 0,036 Kieselerde und Thonerde, 0,024 stickstofffreie org. Substanz.

Der Säuerling von Vic-sur-Cerre en Carladez nicht weit von Aurillac (Cantal) ist schon lange bekannt; die vier Quellen haben eine ganz ähnliche Zusammensetzung, sie enthalten 4,59 bis 4,61 pro Mille feste Bestandtheile. Eine Analyse gab in 1000 Theilen: 0,874 Kohlensäure, 2,135 wasserfr. doppelkohlens. Natron, 0,723 dito Kalk, 0,375 dito Magnesia nebst etwas Strontian, 0,001 dito Eisenoxydul, 1,550 Chlornatrium, 0,002 Chlorkalium, 0,003 Bromnatrium, 0,720 wasserfr. schwefels. Natron, 0,028 dito Kalk, 0,020 phosphors. Natron, 0,036 Kieselerde und Thonerde, 0,030 quells. Eisen (mit Spuren von Kalk und Natron). — Der Verf. analysirte auch vergleichungsweise das Wasser von Selters noch einmal und fand in 1000 Gr. 2,740 Kohlens., 0,999 doppelkohlens. Natron, 0,551 dito Kalk, 0,209 dito Magnesia, 2,040 Chlornatrium, 0,150 schwefels. Natron, die übrigen Salze fast ganz in den Verhältnissen wie Bischoff.

Der Säuerling von Tessières-les-Bouliès, ebenfalls im Dep. Cantal enthielt in 1000 Th.: 2,294 Kohlensäure, 0,402 doppelkohlens. Kalk und Magnesia, 0,471 dito Natron, 0,001 dito Eisenoxydul, 0,055 Chlormagnesium, 0,185 schwefels. Magnesia und Natron, 0,040 Kieselerde und Alaunerde, 0,060 org. Substanz.

Der Säuerling von Ségray unweit Pithiviers (Loiret) enthält in 1000 Th. 0,161 Kohlens., 2,77 doppelkohlens. Kalk nebst Magnesia, 0,008 doppelkohlens. Eisen, 0,025 Chlormagnesium, Chlornatrium, Chlorcalcium, 0,016 schwefels. Magnesia, 0,02 schwefels. Kalk, 0,027 Kieselerde und Thonerde, 0,016 org. Substanz.

Zu Rennes (Aude) entspringen fünf Quellen, welche früher schon z. Th.

von Reboul und Julia-Fontanelle analysirt sind; dieselben haben dieselbe Zusammensetzung, obgleich sie nicht unmittelbar bei einander hervorquellen und obgleich die Quelle *Bain-Fort* 51° C, *Bain de-la-Reine* 41° C, *Bain-Doux* 40° C zeigen, die Quelle *du Cercle* und *du Pont* aber kalt sind. Letztere sind auch die weitesten. Die Analyse bestätigt die früher gefundenen Bestandtheile, nur gab sie weit weniger Eisen, nach welchem auch die Quellen gar nicht schmecken. Es enthalten aber in 1000 Th.:

	Bain fort.	*Bain doux.*	*Bain de la reine.*	*Bain du pont.*	*Bain du cercle.*
Kohlensäure	0,162	0,148	0,155	—	—
Kohlens. Kalk	0,250	0,140	0,120	0,140	0,060
„ Magnesia	0,070	0,030	0,100	0,070	
Chlornatrium	0,071	0,181	0,185	0,060	0,050
Chlormagnesium	0,280	0,244	0,320	0,150	0,140
Chlorkalium	Spuren	Spuren	Spuren	—	—
Schwefels. Natron, „ Magnesia	0,090	0,120	0,200	0,120	0,100
„ Kalk	0,162	0,180	0,170	0,025	0,084
„ Eisen	—	—	—	—	0,015
Kieselerde und Thonerde	0,049	0,037	0,040	0,050	0,017
Kohlens. und quells. Eisen	0,031	0,002	0,006	0,003	0,002
Organ. Substanz	0,040	0,020	0,020	0,030	Spuren.

Zu St. Honoré (Nièvre) entspringen einige, wahrscheinlich schon den Römern bekannte, 22—33° C. warme, in ihrer Zusammensetzung sehr ähnliche Quellen, welche zu der Classe der entarteten (dégénérées) Schwefelquellen gehören. Sie entspringen aus Granit, enthalten wenig Salze, gegenwärtig nur Spuren von freiem Schwefelwasserstoffgas (viel Stickstoff, wenig Kohlensäure) und es findet sich in ihnen sowohl Baregin, als die Sulfararia Fontan's. Die Salze sind in 1000 Theilen; 0,034 kohlens. Natron, 0,082 kohlens. Kalk und Magnesia, 0,205 Chlornatrium mit Spuren von Chlorkalium, 0,043 schwefels. Natron, 0,025 Kieselerde und Thonerde, 0,006 Eisenoxyd. (Henry im *Journ. de Pharm.* 1839. *pag.* 603—627. und 697—704.)

Die Schwefelquellen von Arles-les-Bains, die nächsten am Mittelmeere unter allen Pyrenäenbädern, sind neuerdings von Bouin untersucht worden. Sie entspringen aus Protogyn mit Quarzgängen und Schwefelkies, im Osten des Canigou, einer neuern Gebirgserhebung, um welche die östlichen Pyrenäenbäder Arles, la Preste, Vernet, Nyer, Canaveilles, Thuès, Molitg und Vinça im Kreise herum liegen. Man hat bis jetzt 14 Quellen zu Arles unterschieden. Da es sich darum handelte, das Bad wieder in Aufnahme zu brin-

gen, so untersuchte der Verf. nur die für ein neues Etablissement am besten gelegene Quelle, die er *source Amélie* nennt. Das Wasser derselben, in dem sich die Sulfararia sehr schnell entwickelt, ist durchsichtig und farblos, riecht nur schwach nach Schwefelwasserstoff, schmeckt aber stark danach, sein spec. Gew. ist = 1,0002. Es ist sehr weich, reagirt deutlich alkalisch, enthält Spuren von freiem Schwefelwasserstoffgas und Kohlensäure, dagegen in 1000 Theilen: 0,02536 Schwefelnatrium, 0,03823 kohlens. Natron, 0,02462 Natron, 0,00612 Kali, 0,08900 Kieselerde, 0,02300 schwefels. Natron, 0,00600 schwefels. Kalk, 0,04210 Chlornatrium, 0,00540 Kalk, Spuren von Magnesia, Thonerde und Eisen. (*Journ. de chim. méd.* 1840. *pag.* 71—81.)

Die Mutterlauge der Saline von Bex in der Schweiz ist untersucht worden von Morin. Er hat in 1000 Th. gefunden: 142,80 Chlormagnesium, 40,39 Chlorcalcium, 38,62 Chlorkalium, 33,92 Chlornatrium, 0,65 Brommagnesium, 0,08 Jodmagnesium, 35,49 schwefels. Natron, 0,15 Kieselerde, 0,39 Thonerde, Spuren von kohlens. Kalk, Eisen und org. Substanz. (*Journ. de Pharm*, 1841. *p.* 84—91.)

Berzelius hat das Saidschützer Wasser abermals analysirt, ohne Rücksicht auf freie Kohlensäure. Er giebt an in 1000 Th.: 0,5334 schwefels. Kali, 6,0940 schwefels. Natron, 1,3122 schwefels. Kalk, 10,9592 schwefels. Magnesia, 3,2778 salpeters. Magnesia, 0,2825 Chlormagnesium, 0,1389 quells. Magnesia, 0,6492 kohlens. Magnesia, 0,0047 Kieselerde, Spuren von Jod, Brom, Fluor, Ammoniak und Metalloxyden. Das spec. Gew. des untersuchten Wassers war = 1,01808. (Pogg. *Ann. LI. p.* 138. *ff.*)

Das Wasser aus dem berühmten artesischen Brunnen von Grenelle in Paris hat Payen analysirt. Es enthält in 100000 Theilen 6,80 kohlens. Kalk, 1,42 kohlens. Magnesia, 2,96 doppelkohlens. Kali, 1,20 schwefels. Kali, 1,09 Chlorkalium, 0,57 Kieselerde, 0,26 org. Substanz. (*Journ. de Pharm.* 1841. *p.* 301.)

Hieran reihen sich die Analysen, welche Girardin von dem Wasser mehrerer artesischer Brunnen im Dep. Seine inférieure (sämmtlich in der Kreideformation) gemacht hat. Das Wasser aus dem Brunnen zu Rouen enthielt in 1000 Th.: 1,4835 Chlornatrium, 0,7335 Chlorcalcium, 0,1046 Chlormagnesium, 0,2600 schwefels. Kalk, 0,0412 kohlens. Kalk, 0,0060 Kieselerde, 0,0440 org. Substanz. Das Wasser von Neufchatel: 0,016 schwefels. Kalk, 0,017 Chlorcalcium, 0,003 Chlormagnesium, 0,364 kohlens. Kalk. Endlich das Wasser von Elboeuf: 0,08422 Chlornatrium, 0,012 Chlormagnesium, 0,26288 schwefels. Kalk, 0,06760 schwefels. Magnesia, 0,16330 kohlens. Kalk, 0,0800 kohlens. Magnesia, 0,0400 org. Substanz. (*Journ. de Pharm.* 1839. *p.* 636—639.)

Das Nordseewasser ist von Clemm analysirt worden und zwar mit demselben Resultate, das Wasser mochte bei Norderney oder an verschiedenen Punkten in der Nähe von Nord- und Süd-Wales geschöpft sein. Es enthielt in 1000 Th.: 24,84 Chlornatrium, 2,42 Chlormagnesium, 2,06 schwefels. Magnesia, 1,35 Chlorkalium, 1,20 schwefels. Kalk und nicht bestimmbare Mengen von kohlens. Kalk, Magnesia, Eisenoxydul, Manganoxydul, phosphors. Kalk, Kieselerde, Brom, Jod, freier Kohlens. und organischer Substanz. In Krügen, wo es mit Pechfragmenten in Berührung gekommen war, hatte das Wasser einen starken Schwefelwasserstoffgehalt angenommen. (*Ann. der Chem. u. Pharm. XXXVII. p.* 111—113.)

Diese letztere Beobachtung erinnert an den zu Zeiten bemerkten sehr veränderlichen Schwefelwasserstoffgehalt des Egerwassers, welches durch eine schwefelkieshaltige Torfschicht zu Tage kommt. H. Rose erklärt denselben durch Einwirkung des Torfes auf die schwefels. Salze des Wassers und Zersetzung der entstandenen Schwefelverbindungen durch Kohlensäure. Der Schwefelwasserstoff tritt auch noch am Deutlichsten da auf, wo man das Wasser mit Torfschlamm gemengt zum Baden benutzt. (Pogg. *Ann. XLIV. pag.* 672.).

Hausmann hat in dem Wasser eines bei Atens im Oldenburgischen unweit der Weser befindlichen, 36—40 Fuss tief in Marschboden gegrabenen, Brunnens einen deutlichen Jod- und Bromgehalt wahrgenommen. (*Arch. der Pharm. XXII. p.* 211—213.)

Die Salzquelle von Sooden bei Allendorf an der Werre hat auch Graeger analysirt und dieselben Resultate erhalten, wie früher Wöhler, nämlich in 1000 Th.: 37,537 Chlornatrium, 2,234 Chlorcalcium, 1,249 Chlormagnesium, 0,336 schwefels. Kali, 3,829 schwefels. Natron, 0,250 kohlens. Kalk. (*Arch. der Pharm. XXIII. p.* 321—325.)

Zu Steinbeck im Kreise Tecklenburg des Regierungsbezirkes Münster entspringt eine kalte Schwefelquelle, welche von Albers untersucht worden ist. Dieselbe enthält in 16 Unzen: 0,309 cub″ Schwefelwasserstoff, 0,516 cub″ Kohlensäure und an festen Bestandtheilen 3,059 Gran, nämlich (die Salze krystallisirt berechnet): 0,018 Chlorcalcium, 0,371 Chlormagnesium, 0,045 Chlornatrium, 0,047 schwefels. Kalk, 0,636 schwefels. Magnesia, 0,014 schwefels. Kali, 0,506 schwefels. Natron, 0,015 kohlens. Eisenoxydul, 0,675 kohlens. Kalk, 0,397 kohlens. Magnesia, 0,050 Kieselerde, 0,010 Kieselerde mit Spur von Eisenoxyd, 0,275 org. Substanz. (*Arch. der Pharm. XXII. p.* 333—351.)

Die Mineralquellen von Darú-Vár im Poseganer Comitat in Ungarn sind von Wagner analysirt worden. Es finden sich daselbst 6 Quellen, von denen der Verf. drei untersuchte und die eine Temp. von 32,4 bis

37,8° R. haben. Das Resultat der Analyse war folgendes; es sind nämlich in 1000000 Th. enthalten:

	Antonsbad.	Johannisbad.	Schlammbad.
Chlormagnesium	3,52	3,52	4,75
Schwefels. Magnesia	12,00	9,04	13,95
„ Kali	3,75	3,21	3,75
„ Natron	56,70	60,20	53,51
Kieselerde	47,00	41,00	52,20
Doppelt kohlens. Eisenoxydul	12,85	7,41	12,47
Phosphors. Thonerde	10,60	13,10	10,60
Kohlens. Magnesia	5,40	4,20	5,40
doppelt kohlens. Kalk	256,08	209,08	275,03
„ „ Magnesia	28,66	25,78	30,18
Lithion	Spuren	Spuren	Spuren
Org. Substanz	unbest.	unbest.	unbest.
Freie Kohlensäure	96,50	85,14	102,14

(*Arch. der Pharm. XXIV. p.* 61—80.)

(Schluss folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Aloëextractpillen. Das Aloëextract ist sehr hygroskopisch, daher sich die damit bereiteten Pillen nicht halten. Nach Roettscher beugt man diesem Uebelstande am besten durch Zusatz von ¼ *Magnesia carb.* vor. (*Arch. der Pharm. XXVII. p.* 335.)

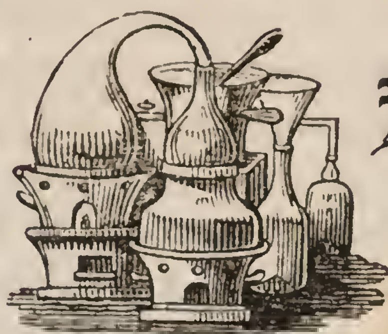
Copaivabalsam in Pillen und Bissen zu bringen, ist bekanntlich nach J. Fr. Simon Wachs das beste Mittel; er wendet folgende Verhältnisse an, die bereits sehr allgemeinen Eingang gefunden haben. Für Pillen: *Cer. alb. liquef.* ʒj, *Bals. Copaiv.* ʒjj, *pulv. Cubeb.* ʒjjj; für Bissen: *Cer. alb. liquef.* ʒj, *Bals. copaiv.* ʒjjj, *pulv. Cubeb.* ʒvj. (*Arch. der Pharm. XXVII. p.* 334.)

Constituens für Metallsalze. Das beste, am wenigsten zersezzende Constituens für Anwendung von Metallsalzen, wie Sublimat, *Arg. nitr.*, *Plumb. acet. etc.* ist nach J. Fr. Simon eine Mischung aus Zucker und Althäpulver. (*Arch. der Pharm. XXVII. p.* 335.)

Weinsaures Eisenoxyd-Ammoniak wird von Wardleworth für Aufnahme in den Arzneischatz in Vorschlag gebracht, es sei wegen seiner Leichtlöslichkeit und seines angenehmen Geschmacks eines der angenehmsten und wirksamsten Eisenpräparate. (*Edinb. Monthly J.* 1841. *July*)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



25. Decbr. 1841. №. 59.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

An die geehrten Abnehmer des pharmaceutischen Centralblatts.

Es gereicht der unterzeichneten Redaction zu grossem Vergnügen jetzt mit Bestimmtheit ankündigen zu können, dass das Generalregister über die ersten zwölf Jahrgänge, nach dem so viele Wünsche laut geworden sind, unfehlbar im Laufe des Jahres 1842 erscheinen und so eingerichtet sein wird, dass es zugleich über die vorzüglicheren während dieser Zeit benutzten Originalquellen als ein Repertorium dienen kann.

Die Redaction.

Uebersicht mehrer Mineralwasseranalysen der neuern Zeit.

(Schluss.)

Eine auf Aegina entdeckte Therme hat Landerer analysirt; das W. hat eine Temp. von 22° R. und enthält in 16 Unzen 58 Gran Chlornatrium mit Spuren von Bromnatrium, 9 Gr. Chlorcalcium, 7 Gr. Chlormagnesium, 5 Gr. schwefels. Natron, 3 Gr. schwefels. Kalk, 6 Gr. kohlens. Kalk, Spuren von Kieselerde und freie Kohlensäure. *(Arch. der Pharm. XXIV. p. 81.)*

Siller hat die Resultate einer Arbeit bekannt gemacht, die er auf of.

ficielle Veranlassung im J. 1830 nach Beendigung des russisch-türkischen Krieges über die Mineralquellen der Wallachei angestellt hat. Während die vorhandenen unvollkommenen Nachrichten ergeben, dass die Moldau reich an Säuerlingen sei (obgleich bei Jassy auch kalte Schwefel- und Eisenwässer sich finden) *, während auch Siebenbürgen Säuerlinge aufzuweisen hat, finden sich merkwürdigerweise deren in der Wallachei gar nicht, sondern alle Quellen sind Kochsalz- und Schwefelquellen. Die Zahl der untersuchten Quellen beläuft sich auf dreizehn: 1) Quelle bei Bobotsch; Temp. 9,5° R., spec. Gew. bei 12° R. = 1,004; enthält im Pfunde 0,791 Gran Schwefelwasserstoffgas, 19,127 Kochsalz, 3,206 schwefels. Kalk. 2) Q. bei Finceschti; Temp. 10° R., sp. Gew. 1,005; enthält per Pfd.: 1,078 Gr. Schwefelwasserstoffgas, 9,773 schwefels. Natron, 9,914 Chlornatrium, 7,204 schwefels. Magnesia, 1,753 kohlens. Kalk. 3) Eisenquelle bei Sibitschindi Saz; Temp. 9° R., sp. Gew. 1,006; ein Vitriolwasser, welches per Pfund 6,610 Gr. Eisenvitriol und 21,714 Gr. saure schwefels. Alaunerde enthält. 4) Alkalische Schwefelquelle ebendaselbst; Temp. 12½° R., sp. Gew. 1,006; enthält den Schwefelwasserstoff nicht frei; indessen giebt der Verf. doch an per Pfd.: 2,299 Gr. Schwefelwasserstoff, 1,0 Chlornatrium, 2,40 schwefels. Natron, 19,9 kohlens. Natron, 6,97 kohlens. Magnesia, 1,47 kohlens. Kalk, 0,75 suspendirtes Schwefeleisen. 5) Kochsalzquelle ebendaselbst; Temp. 11° R., sp. Gew. 1,207; enthält per Pfund: 1557,875 Gran Chlornatrium, 39,927 schwefels. Natron, 10,106 schwefels. Kalk, 10,795 Chlormagnesium, 0,263 kohlens. Eisenoxydul. Ist also eine völlig gesättigte Soole. 6) Q. bei Bräsa; Temp. 8° R., sp. Gew. 1,0024; enthält im Pfd. 1,51 Gr. Schwefelwasserstoff, 0,608 Chlornatrium, 0,742 schwefels. Natron, 2,624 kohlens. Kalk. 7) Q. zu Otschin bei Bräsa, von suspendirtem Schwefeleisen schwärzlich trübe; Temp. 10° R., sp. Gew. 1,008; enthält im Pfd.: 2,658 Gr. Schwefelwasserstoff z. Th. an Natron gebunden; 5,015 Chlornatrium, 14,111 schwefels. Natron, 7,457 schwefels. Kalk, 5,043 schwefels. Magnesia, 3,75 susp. Schwefeleisen. 8) Q. bei Serboneschte; enthält im Pfd.: 1,76 Gr. Schwefelwasserstoff, 3,965 Chlornatrium, 15,942 schwefels. Natron, 4,403 schwefels. Kalk, 32,651 schwefels. Magnesia, 3,746 kohlens. Magnesia, 0,666 susp. Schwefeleisen. 9) Q. bei Kimpalungi; enthält im Pfd.: 0,826 Gr. Schwefelwasserstoff, 12,857 Chlornatrium, 4,077 Chlorcalcium, 0,166 Schwefeleisen. 10) Q. bei Kalimaneste: Temp. 8° R., spec. Gew. 1,016; enthält per Pfd.: 2,695 Gran Schwefelwasserstoff, 104,384 Chlornatrium, 14,634 Chlormagnesium, 10,061 Chlorcalcium, 1,66 kohlens. Kalk. 11) Q. beim Kloster Kosia; enthält per Pfd.: 1,039 Gr.

* Arch. der Pharm. XXII. p. 215—217.

Schwefelwasserstoff, 39,495 Chlornatrium, 3,753 Chlorcalcium, 5,625 Chlormagnesium, 0,631 kohlens. Kalk. 12) Q. bei Oloneschti; Temp. 9° R., sp. Gew. 1,008. Enthält im Pfd.: 1,673 Gr. Schwefelwasserstoff, 50,233 Chlornatrium, 11,427 Chlorcalcium, 9,093 Chlormagnesium. 13) Q. bei Glogowa, enthält im Pfd.: 2,178 Gr. Schwefelwasserstoff, 2,082 Chlornatrium, 1,531 Chlorcalcium. (*Arch. der Pharm. XXII. p.* 309—332.)

O. Henry hat einen Brief von Boullay über die Mineralwässer der Pyrenäen bekannt gemacht, in dem er sich vorzüglich mit Bagnères de Bigorre beschäftigt, so wie der früher von uns mitgetheilten Abhandlung von Fontan vorzugsweise Beobachtungen zu Bagnères de Luchon zu Grunde liegen sollen. Specielle analytische Untersuchungen über die zahlreichen salinischen und eisenhaltigen, aber nicht schwefligen, vor 15 Jahren von Rosières analysirten Quellen dieses Ortes, die sich, wegen der Nachbarschaft sehr kräftiger und berühmter anderer Bäder nur geringer Aufnahme zu erfreuen haben, theilt der Verf. nicht mit. Die Temp. der beiden heissesten Quellen, *source du Dauphin* und *Griffon de la Reine* ist 39 und 38° R.; das Gas, welches sich aus der erstern entwickelt, besteht nach Volumenprocenten aus 38 Kohlensäure, 51 Stickstoff, 8 Sauerstoff. Den Werth der in dem Wasser enthaltenen organischen Substanz hat man überschätzt, es finden sich nur Spuren davon. Die einzelnen Quellen sind etwas verschieden, indem die oben genannten viel schwefels. Kalk, die kühleren *du Foulon* und *du Salut* dagegen nur schwefels. Natron und Chlornatrium enthalten. — In der Nähe von Bagnères finden sich drei schweflige Quellen. Die Quelle von Pinac enthält nur Spuren von Schwefelwasserstoff, zufällig entstanden durch Berührung der schwefels. Salze mit organ. Substanz. Das Wasser der Quelle von Gripp ist ein wirkliches Schwefelwasser, aber jetzt durch das sich damit mengende Wasser des Adour so verdünnt, dass man nur Spuren von Schwefelnatrium, Chlornatrium, schwefels. Natron, kohlens. Kalk und org. Substanz nachweisen kann. Die Quelle von la Bassère endlich ist eine aus Urkalk entspringende ursprüngliche und starke alkalische Schwefelquelle, welche ein Schwefelwasserstoffalkali und freies oder kohlens. Natron enthält; es ist kalt, bleibt an der Luft lange klar und verändert sich nur langsam. (*Journ. de Pharm.* 1839. *p.* 639—647.)

Dupasquier hat seine Methode, den Schwefelwasserstoffgehalt der Mineralwässer durch Jod in seinem Sulfhydrometer zu bestimmen, näher beschrieben. Man versetzt das Mineralwasser mit etwas Stärkmehlauflösung und giesst dann tropfenweise aus einer graduirten Röhre Jodtinctur von bekanntem Jodgehalte zu, so lange bis aller Schwefelwasserstoff zersetzt ist, was sich auf der Stelle durch Färbung des Stärkmehls kund thut. Aus dem Maasse der consumirten Jodlösung ergiebt sich das Gewicht des Jods und

daraus ganz einfach der vorhanden gewesene Schwefelwasserstoff. Dieses Mittel ist empfindlicher, als alle anderen, daher qualitativ unentbehrlich und quantitativ hinreichend genau. Es giebt natürlich die Summe des gebundenen und freien Schwefelwasserstoffs an. — Durch die Beobachtungen zu Aix in Savoyen ist man auf die Bildung der Schwefelsäure in den Dämpfen der Schwefelquellen aufmerksam geworden. Der Verf. hat den Gegenstand weiter verfolgt und findet, dass sich allemal Schwefelsäure bildet, wenn Schwefelwasserstoff gleichzeitig mit Wasserdämpfen und atmosph. Luft in Berührung kommt; es ist dazu keineswegs die Temp. der Salfataren oder Thermen nöthig, sondern die Erscheinung zeigt sich selbst bei kalten Quellen z. B. Enghien und Allevard. (*Journ. de Ph.* 1841. *p.* 248—355.)

Aubergier hat ebenfalls Bemerkungen über Schwefelquellen bekannt gemacht, aus denen wir Folgendes ausheben: Bekanntlich sind die Meinungen über den Zustand des Natrons in manchen Schwefelwässern verschieden; Longchamp hält es für freies, Anglada für kohlensaures; Fontan endlich meint, dass der Niederschlag, welcher das aus dem angesäuerten Wasser von Barèges beim Erwärmen sich entwickelnde Gas nach Absorption des Schwefelwasserstoffs durch Bleizuckerlösung in Barytwasser erzeugt, nicht kohlens., sondern schwefelsaurer Baryt sei. Der Verf. hat an der Quelle Bruzon zu Cauterets (deren Wasser im Orte selbst ziemlich verändert durch eine lange Leitung ankommt und daher zu den entarteten Schwefelwässern gerechnet wird) unmittelbar am Ursprunge die zuletzt erwähnte Beobachtung wiederholt, und die Untersuchung des Barytniederschlags ergab, dass es reiner kohlens. Baryt sei. — Fontan ist bekanntlich der Ansicht, dass die Schwefelquellen der Pyrenäen kein Schwefelmetall, sondern ein Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall enthalten, da sie beim Kochen die Hälfte ihres Schwefelwasserstoffgehaltes entwickele. Dann könnten sich indessen diese Wässer nicht ohne Schwefelabsatz an der Luft zersetzen, und doch zersetzt sich das oben erwähnte Wasser von Canterets an der Luft völlig ohne Schwefelabsatz. In diesem Falle scheint man die Schwefelwasserstoffentwickelung beim Kochen durch die von dem alkalischen Schwefelmetall aufgelöste Kieselerde erklären zu müssen, welche bei 100° zersetzend einwirkt. Der Verf. hat sich, während einerseits Fontan die auflösende Wirkung der alkalischen Schwefelmetalle auf Quarz deutlich dargethan hat, durch directe Versuche überzeugt, dass reine Kieselerde im Kochen jene Zersetzung zu bewirken vermag. Die Quantität des beim Kochen sich entwickelnden Schwefelwasserstoffgases richtet sich also nach der Menge der aufgelösten Kieselerde, welche wieder von der ursprünglich vorhanden gewesenen Menge alkalischen Schwefelmetalls abhängt. Das freie Stickstoffgas aller Schwefelquellen beweist wohl, dass keines derselben im völlig unveränderten Zustande an die

Erdoberfläche gelangt. Im Wasser von Néris ist auf diese Art Alles Schwefelmetall zersetzt worden. — Die Gegenwart des Baregins und der sich daraus entwickelnden (nur im Dunkeln weissen) *sulfuraria* ist ein weiteres Kennzeichen entarteter Schwefelquellen. — Die Einwirkung der Luft auf die Schwefelwässer und die daraus sich entwickelnden Gase ist natürlich je nach den Umständen verschieden. Es bildet sich allmählig unterschweflige Säure, schweflige Säure, Schwefelsäure. Die schweflige Säure kann auch durch Einwirkung der atmosphärischen Kohlens. z. Th. frei werden. Ihre Gegenwart ist jedenfalls Ursache der oben angeführten Täuschung Fontan's gewesen, sie kann, da auch die schweflige S. durch Jod zersetzt wird, bei Anwendung der Dupasquier'schen Methode zu Irrthümern Veranlassung geben, sie ist endlich gewiss auch therapeutisch nicht unwichtig und erklärt vielleicht, warum die versendeten Schwefelwässer irritirender wirken, als die natürlichen. — Es ist wohl nicht überflüssig zu bemerken, dass bei Annahme wasserstoffschwefliger Schwefelsalze in den Schwefelquellen, die einfache Erklärung der Bildung der Schwefelwässer durch Zersetzung schwefelsaurer Salze in Berührung mit org. Substanzen ihre Schwierigkeiten finden wird. (*Journ. de Chim. méd.* 1841. *p.* 121—131.)

Durch das neueste Heft des Arch. der Pharm. ist uns noch eine kleine Zahl von Mineralwasseranalysen bekannt geworden. Brandes hat die Soole des neuen Bohrlochs bei Rohme, welche ein spec. Gew. = 1,034 hat, untersucht und darin gefunden per Pfd. à 16 Unzen im wasserfreien Zustande: 286,462 Gran Chlornatrium, 11,741 Chlormagnesium, 17,063 schwefels. Natron, 0,185 schwefels. Kali, 28,889 schwefels. Kalk, 6,867 kohlens. Kalk, 0,189 kohlens. Magnesia, 0,290 kohlens. Eisenoxydul, 0,080 Thonerde und Spuren von Manganoxydul. Der Sinter, welchen das Wasser reichlich absetzt, besteht in 100 Th. aus 75,44 kohlens. Kalk, 9,76 schwefels. Kalk, 2,47 kohlens. Magnesia, 1,20 Eisenoxyd mit Spuren von Manganoxyd, 0,20 Thonerde, 7,45 Wasser und 3,00 mechanisch eingeschlossene lösliche Soolsalze.

Das kalte Mineralwasser von Bütow in Hinterpommern wurde von Geiseler analysirt, welcher in 16 Unzen fand: 0,296 Gran schwefels. Kalk, 0,080 Chlornatrium, 0,067 Chlormagnesium, 2,514 doppeltkohlens. Kalk, 0,216 doppeltkohlens. Magnesia, 0,110 Kieselerde, 0,100 quells. Natron, 0,050 harzige Substanz.

Das Wasser des sogenannten weissen Quells bei Coswig an der Elbe enthält nach Bley in 16 Unzen: 2,00 cub″ Kohlensäure, 0,088 cub″ Schwefelwasserstoff, 0,277 Gran schwefels. Kalk, 0,006 schwefels. Kali, 0,109 Chlornatrium, 0,013 Chlorcalcium, 0,251 kohlens. Kalk, 0,106 kohlens. Magnesia, 0,168 kohlens. Eisenoxydul mit Manganspuren, 0,0063 Kie-

selerde, 0,045 harzige Substanz, 0,060 Pflanzenextract *. (*Arch. d. Pharm. XXVIII. p.* 199—221.)

Künstliche Zahnsubstanz, von Ostermaier.

Es ist dem Verf. nach mehreren Versuchen gelungen, aus den Bestandtheilen des Zahnschmelzes auf synthetischem Wege eine Verbindung hervorzubringen, welche einige Augenblicke in weichem Zustande verweilt und in die hohlen Zähne gebracht werden kann, hierauf aber wieder so erhärtet, dass damit ausgefüllte hohle Zähne so gut, wie gesunde Zähne, zum Kauen gebraucht werden können.

Zu diesem Zwecke nimmt man getrockneten und zerriebenen Zahnschmelz von Ochsenzähnen, oder besser von den Zähnen fleischfressender Thiere (indem diese mehr phosphorsauren und flusssauren Kalk enthalten), glüht ihn, bis der darin enthaltene kohlensaure Kalk in Aetzkalk verwandelt ist, und reibt ihn zum feinsten Pulver. Hierauf wird etwas Wasser tropfenweise zugesetzt, so dass der Aetzkalk in Kalkhydrat verwandelt wird.

Dieses Pulver kann man hierauf etwas erwärmen, um das ungebundene Wasser zu verdampfen; es muss vor dem Zutritte der Luft geschützt aufbewahrt werden. Eine kleine Quantität von diesem Pulver wird mit so viel syrupdicker Phosphorsäure angerieben, dass es einen dicken Brei bildet, und hierauf möglichst schnell Pulver von chemisch reinem Kalkhydrat zugemischt, so dass es eine steife teigförmige Masse darstellt.

Mit dieser Masse muss nun die zuvor gereinigte, wo möglich trockene, Zahnhöhlung ausgefüllt werden. Man kann auch unmittelbar chemisch reines Kalkhydrat mit Phosphorsäure zu einem Teige zusammenmischen, was jedoch nicht so vortheilhaft zu sein scheint, wie das eben beschriebene Verfahren.

Ist die Operation gelungen, so wird der heftigste Zahnschmerz schnell beseitigt, und der Zahnnerve erhält dadurch eine harte und luftdichte Decke. Diese Operation muss jedoch mit der grössten Schnelligkeit ausgeführt werden, wenn sie gelingen soll; denn

---

* Der Vollständigkeit wegen machen wir hier noch einmal darauf aufmerksam, dass sich die Analysen des Rohitzscher Säuerlings von Schrötter in No. 13, der Nassauer Mineralquellen von Kastner in No. 25, der Kreuznacher Quelle von Löwig, so wie die Angaben über die Quellen von Hammam-Mes-Kutin und über die Schwefelquellen von Fontan in No. 43, endlich die Analyse der Schmalkaldner Quelle in No. 44. dieses Jahrganges zu finden sind.

die Verbindung bleibt, wenn sie anders gehörig mit Kalk gesättigt ist, nur 6—12 Sekunden in teigförmigem Zustande.

Je mehr Kalk man zusetzen kann (d. h. je mehr sich die entstehende Verbindung in ihrer quantitativen Zusammensetzung dem wirklichen Zahnschmelze nähert), von desto grösserer Dauer und besserer Wirkung ist sie. Je mehr man hingegen die Phosphorsäure vorwalten lässt, desto länger hält sich die Verbindung in weichem Zustande, desto leichter ist sie anzuwenden, aber desto kürzer ist auch ihre Dauer. Thonerde und Kieselerde hindern die Verbindung, wenn der Kalk damit verunreinigt ist; etwas Talkerde hingegen macht, dass die Verbindung länger weich bleibt und mehr mit Kalk gesättigt werden kann, schadet jedoch in Bezug auf die Dauer, indem sich die phosphorsaure Talkerde in Wasser auflöst.

Der Kalk ist frisch nach dem Löschen nicht anwendbar, sondern muss schon einige Zeit lang gestanden haben; es schadet übrigens nichts, wenn er schon etwas Kohlensäure angezogen hat. Eben so darf die Phosphorsäure nicht bald nach Erwärmung, Auflösung oder Verdünnung angewendet werden. Am besten eignet sich hiezu selbstzerflossene glasartige Phosphorsäure. Sie muss syrupdick sein, oder vielmehr so viel Wasser enthalten, dass das in der Säure und im Kalkhydrat enthaltene Wasser dem Krystallisationswasser der Verbindung $2\,Ca\,O + P_2\,O_5 + 4\,aq.$ entspricht, wobei noch etwas Wasser abzurechnen ist, welches sich bei der durch die Verbindung entstehenden Wärme verflüchtigt.

Eine noch festere Verbindung erhält man, wenn man die anzuwendende syrupdicke Phosphorsäure mit Flusssäure versetzt, und einige Tage stehen lässt, worauf man, wie oben, verfährt. *(Jahrb. für prakt. Pharm. IV. pag.* 286—288.)

Ueber einen Calomelapparat und zweckmässige Verbesserungen desselben, von Girault.

Der Verf. giebt von dem in der pariser Centralapotheke vorhandenen Calomelapparate und einigen durch ihn vorgeschlagenen Verbesserungen desselben folgende Beschreibung:

Der Apparat besteht aus zwei Dampferzeugern; einerseits aus einer irdenen kurzhalsigen Retorte, die mit angemessener Vorsicht in einen Reverberirofen gestellt wird, anderseits aus einer mit einem Helm versehenen Dampfpfanne oder Blase, so vorgerichtet, um mittelst eines Hahns nach Belieben Dampf entlassen zu können. Zwischen diesen beiden Stücken befindet sich ein irdener Ballon von 20 Liter Inhalt, dessen Hals 50—60 Cen-

timeter lang in ein irdenes Präcipitirgefäss taucht. Der Umfang des Ballons, weiter als der Durchmesser des Präcipitirgefässes, ruhet gleichsam auf diesem, sein ganzer sphärischer Theil befindet sich ausserhalb des letzten, und gestattet durch zwei gegeneinander überliegende Seitenöffnungen von der einen Seite den durch ein Leitungsrohr hergeführten Wasserdämpfen, von der andern den direct aus dem kurzen Halse der irdenen Retorte eintretenden Calomeldämpfen den Eingang. Man berücksichtige alle möglichen Präcautionen und nehme an, dass der Calomel dampfförmig von der einen Seite eintritt, während der Wasserdampf direct entgegengesetzt einströmt; beide Dämpfe vermischen sich bei ihrem Eintritt in den Ballon; wie der Calomel mit dem Wasserdampf in Berührung kömmt, verdichtet er sich mit demselben, weil er nicht mehr die nöthige Wärme besitzt, um dampfförmig bestehen zu können; er fällt dann nieder, wie er sich verdichtet hat, mitten im Wasserdampf, und zwar in pulveriger Form und geleitet durch den Hals des Ballons bis auf den Boden des Präcipitirgefässes, dessen unterer Theil einige Zoll hoch mit Wasser bedeckt ist, und in welches der Hals nur einige Linien tief eintaucht.

Es wurde eben angeführt, dass der Hals des Ballons einige Linien tief in das Wasser am Boden des Präcipitirgefässes tauchte, um zu vermeiden, dass die Dämpfe sich nicht nach aussen verbreiten können, ohne zuvor durch eine Flüssigkeit zu gehen, welche ihre Verdichtung vollenden muss. Durch die Verdichtung der Wasser- und Calomeldämpfe in der Flüssigkeit wird diese aber dergestalt erhitzt, dass der Wasserdampf darin sich nicht mehr verdichtet, er bleibt in dem Ballon im Dampfzustande, und sucht, indem er auf die Flüssigkeit drückt, zu entweichen; ist nun die Flüssigkeitsschicht, welche er verdrängen muss, zu hoch, so kann der Druck so stark werden, dass der Calomel durch die Poren der Retorte dringt; bleibt die Flüssigkeit nur einige Linien hoch, so treibt sie der Dampf von Augenblick zu Augenblick zurück, wodurch ein kleines Geräusch entsteht, dessen Regelmässigkeit und Gleichförmigkeit die besten Zeichen der Operation sind.

Eine andere Unbequemlichkeit der Vermehrung der Flüssigkeit am Boden des Präcipitirgefässes und in dem Halse des Ballons ist folgende. Die Vermehrung der Flüssigkeit ist ihrer Temp. proportional, weil sie aus der Verdichtung des Dampfs resultirt, je mehr es Flüssigkeit giebt, um so mehr Dampf wird condensirt, um so mehr folglich auch die Temperatur erhöht. Wir haben gesehen, dass der Ballon bloss auf den Rändern des Präcipitirgefässes aufliegt und dessen Capacität nicht fest verschliessen kann, was überdies nicht sein darf, weil für den nicht verdichteten Wasserdampf ein Ausgang sich finden muss. Wenn nun die Temperatur der Flüssigkeit des Gefässes nicht weit von der des Siedepunkts ist, so verdichtet sich fast al-

ler Wasserdampf, wie er ankommt, nicht mehr, und geht heraus, zugleich häufige Dämpfe von kaustischem Sublimat und Calomel mit sich führend, die für die Operation verloren sind und den Arbeiter belästigen.

Um diese durch den Druck bedingten Nachtheile zu vermeiden, hat man am Boden des Gefässes, worin die Flüssigkeit taucht, und gerade in der Höhe, bei welcher man den Stand der Flüssigkeit beständig haben will, mittelst eines durchbohrten Korks eine Glasröhre eingebracht, aus welcher die Flüssigkeit jedesmal herausfliesst, wenn sie über das primitive Niveau steigen würde, und sie in ein Gefäss führt, worin man sie aufbewahrt, in Betracht der Quantität Aetzsublimat, die sie enthält. Der Nutzen dieser, den Dienst eines Hebers versehenden, Einrichtung ist klar: er verringert die Vermehrung der Flüssigkeit in dem Präcipitirgefässe; verringert er aber auch die Erhöhung der Temperatur der übrigbleibenden? Von da an gehen die nicht verdichteten mit Calomel beladenen Dämpfe vollständig nach aussen, und die Menge, welche man auf diese Weise verliert, kann auf eine Destillation von 5—6 Kilogrammen 200—300 Grammen betragen, nach einem Mittel von 8—9 Operationen. Es versteht sich von selbst, dass es unpraktisch ist, den Apparat zu verschliessen, man muss also ein anderes Mittel versuchen. Könnte man nicht das Präcipitirgefäss oder wenigstens den unteren Theil desselben in ein Gefäss mit Wasser stellen, welches den Dienst eines Refrigerators versähe? Die Glasröhre würde so eingerichtet, dass sie die Wände des Abkühlers hindurch ginge und von aussen das Niveau der Flüssigkeit und die Nothwendigkeit ihres Abfliessens zeigte. Auf diese Weise würde das Wasser des Präcipitirgefässes stets eine Temperatur haben, bei welcher die vollständige Condensation der Dämpfe vor sich gehen könnte, und man würde keine flüchtigen Chlorüre verlieren.

Die Röhre, welche den Wasserdampf durch eine Seitenöffnung in den Ballon führt, befindet sich der, wodurch der Dampf des Calomels in denselben einströmt, gerade gegenüber; diese Einrichtung ist es ohne Zweifel, wodurch oft der Bruch der Retorte bewirkt wird. Das Rohr für den Wasserdampf ist zuweilen mit einem Hahn versehen, welcher zur Verringerung des einströmenden Wasserdampfs dient, wenn zu viel desselben in einer gegebenen Zeit erzeugt wird, ein andermal hat dieses Rohr, wo es in den Ballon einmündet, eine zu enge Oeffnung; in diesen beiden Fällen kann der Wasserdampf, indem er mit Gewalt durch eine zu enge Oeffnung einströmt, anstatt sogleich sich zu vertheilen, hinreichende Kraft haben, um den Ballon zu durchströmen gerade in den Hals der Retorte, die dadurch reissen kann. Man würde daher am besten ohne Vermehrung der Kosten den Wasserdampf von oben in den Ballon leiten, oder wenigstens das jetzige Rohr mit einer Art Brausenkopf versehen, da der vertheilte Dampf nicht die Kraft besitzen

würde, um in Form eines Strahls in die Retorte zu dringen. *(Journ. de Pharm.* 1841. *p.* 370.)

Ueber das Syringin, von Bernays.

Es ist dem Verf. gelungen, aus den Blättern und grünen Zweigen der *Syringa vulgaris* auf folgende Weise einen neuen, nichtbasischen, krystallisirbaren Pflanzenstoff, das Syringin, abzuscheiden.

Der durch zweimaliges Auskochen und Auspressen erhaltene Absud wurde mit Bleiessig in Ueberschuss versetzt, wodurch sehr viel gerbesaures Blei gefällt wurde, während die zuerst dunkle Flüssigkeit beinahe farblos wurde. Der Ueberschuss an Bleisalz wurde aus der filtrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff entfernt, und nach abermaligem Filtriren zur dikken Syrupconsistenz eingedampft. Durch Vermischen mit Alkohol von 90 p. c. wurden daraus noch gummige Theile und Kalksalze abgeschieden, und nach abermaligem Filtriren und Eindampfen bis zur Syrupdicke war nach 24-stündiger Ruhe das Ganze in einen Brei von feinen, weissen, glänzenden Nadeln verwandelt, die man auf weisser Leinwand sammelte, mit etwas Wasser abwusch, um sie von anhängendem Zucker zu befreien, und dann trocknete. Von 3 Pfunden Rinde bekam man auf diese Weise 2 Drachmen Syringin.

Das Syringin stellt ein Gewebe von feinen, weissen, glänzenden Prismen dar. Beim Krystallisiren desselben bildet sich gewöhnlich zuerst eine Mittelsäule, um welche sich dann sternförmig herum andere lange Nadeln anlegen, welche Gruppirung eine schöne Erscheinung darbietet. Der Geschmack des Syringins ist eigenthümlich ekelhaft, mehr süsslich und kratzend als bitter. Er ist unbedeutend beim Kosten von nur sehr kleinen Proben, tritt aber deutlich hervor, wenn man 1—2 Gran auf einmal auf die Zunge bringt. Ist der Geschmack beim Kosten einer geringen Menge rein süss, so verräth diess noch anhängenden Zucker. Das Syringin ist in Aether unlöslich, leicht löslich in 8—10 Theilen Wassers und Weingeistes. Eisensalze lassen die Auflösung unverändert. Etwas von Syringin auf einem Platinlöffel erhitzt, schmilzt anfangs, dann verbrennt es nach Art stickstofffreier organischer Körper ohne Hinterlassung von Asche. Eigenthümlich ist die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure darauf, welche damit eine prächtige violettblaue Auflösung bildet. Anfangs erscheint diese Auflösung manchmal gelb und grün, geht aber sehr schnell ins Blaue über. Die blaue Flüssigkeit wird bei Zusatz von Wasser hellroth, amethystfarbig; durch Sättigen der Säure

wird die blaue Farbe, ohne dass ein Niederschlag entsteht, zum Verschwinden gebracht. *(B. R. XXIV. p.* 348—351.)

Ueber die Aufsuchung des Blutes im Urin und auf Geweben, von Le Canu.

Parisot giebt an, dass bluthaltiger Urin beim Kochen ein Coagulum bilde, das bei Behandlung mit kalihaltigen Alkohol eine mehr oder minder rothgefärbte Lösung gebe, die sich durch Chlor oder Salzsäure trübe und unter Abscheidung weisslicher Flocken entfärbe. — Diese Probe scheint Le Canu noch nicht entscheidend genug zu Unterscheidung von bloss eiweisshaltigem Urin zu sein. Er giebt daher folgende Methode an: Man erhitzt den Urin, wenn er ammoniakalisch ist nach Zusatz von etwas Salpeters., zum Kochen, lässt absetzen, decantirt, wäscht das Coagulum auf einem Filter erst mit W. und dann mit Alkohol aus und kocht es dann in einer Retorte mit Alkohol von 36°, dem etwas Schwefels. zugesetzt ist. Das Coagulum entfärbt sich dabei und man erhält eine braune Tinctur, die durch Ammoniakzusatz unter Abscheidung von schwefels. Ammoniak roth wird. Man decantirt sie und dampft ab. Der harzige schwarze Rückstand ist in Essigäther und Ammoniakhaltigem Alkohol mit rother Farbe löslich und giebt einen Glührückstand, in dem sich das Eisenoxyd leicht nachweisen lässt. — Bekanntlich ist das Blut oft schon mikroskopisch im Urin nachzuweisen, da der Urin keine auflösende Wirkung auf die Blutkügelchen hat, so lange er nicht alkalisch ist. — Um Blut auf Zeugen nachzuweisen, behandelt man die Flecken eben so, wie oben das Coagulum, mit schwefelsäurehaltigem Alkohol u. s. f. *(Journ. de Pharm.* 1840. *p.* 205—207.)

Ueber einige Brasilianische Arzneimittel, von Guibourt.

Unter dem Namen *Douradinha do Campo* (nicht zu verwechseln mit der rein schleimigen *Waltheria douradinha)* sind in Brasilien die Blätter der *Palicurea diuretica Mart.* und wahrscheinlich noch andere Species derselben Rubiacee als Antisyphiliticum bekannt. Die Blätter sind giftig, so wie die mehrerer anderen Species von *Palicurea,* welche *erva do rato* (Rattentodt) genannt werden. Sie sind 4″ lang, 2″ breit, an beiden Enden schmäler, fest sitzend, fest und dick, gelb, vorzüglich auf der obern Fläche; auf der Rückseite ist ein starker Mittelnerv mit vielen davon auslaufenden regelmässig vertheilten Seitennerven sichtbar. Das ganze Blatt ist glatt; der

Geruch ist unbestimmt, der Geschmack bitter und adstringirend. — Die Wurzel der Pflanze ist fingerdick, von grauer und unebener Oberfläche, mit ziemlich dicker röthlichgrauer Rinde und weisslichem, faserigen Holze. Aus dem Kopfe kommen krautartige Stengel, zuweilen auch unmittelbar Blätter hervor.

Die *rad. Pereirae (pan pereira)* kommt nach Riedel von einer *Vallesia* (Apocynee); sie bildet 2′ lange, fast platte Stücke; die äussere Fläche ist gelblichgrau mit tiefen Längenrissen, die äussere Schicht ist schwammig, fast geschmacklos, die innere Lage bildet ein Bast, dessen dunkelgelbe, stark bittere Blätter sich leicht trennen, aber nicht brechen lassen.

Quina do campo heisst die Rinde der *Strychnos pseudo-china*, welche merkwürdigerweise gar nicht giftig sein soll; es existiren bereits mehrfache Notizen über dieselbe. Guibourt hielt früher die unter dem Namen der Copalchirinde von Mercadieu analysirte, von Humboldt dem *Croton suberosum* zugeschriebene Rinde, nach Virey's Vorgange für die Rinde der *Strychnos pseudo-china.* Diese Rinde mag die wahre Copalchi der Mexikaner gewesen sein, während die von deutschen Chemikern als Copalchi analysirte Rinde, die der Cascarille ähnlich ist, einer Art von *Croton* angehören mag, worüber der Verf. jedoch nicht entscheiden mag. Die durch Guillemin aus Brasilien mitgebrachte *cortex pseudochinae* bildet kurze, dicke, gekrümmte Stücken, welche aus einer äusseren, sehr dicken, korkartigen und rissigen, orangefarbigen Schicht und aus einer harten, dichten, nicht faserigen, weisslichen, stark bittern Baste bestehen und der falschen Angustura sehr ähnlich sind. Durch Salpeters. wird dieser Bast roth gefärbt; dieselbe Erscheinung, welche man dem Brucin (oder, wie Guibourt will, Vomicin) zuzuschreiben pflegt, zeigt auch der Bast der falschen Angustura (von *Strychnos nux vomica*), der oben erwähnten Pereirarinde und endlich einer vierten, von Guillemin aus Brasilien als *casca d'anta* * gebrachten Rinde einer *Rauwolfia* (ebenfalls Apocynee), die auch aus einer okergelben äusseren Schicht und einem dichten graulichweissen Baste besteht. Auch die als *Paratodo* No. 1 beschriebene, wahrscheinlich einer Apocynee angehörende Rinde, zeigt diese Reaction. Diese letztere ist aber weder den Brucinhaltigen Pflanzen, noch den Apocyneen eigenthümlich, denn sie findet in der That mehr oder weniger auch bei der Angustura, bei der Simaruba, bei der Seidelbastrinde Statt, die doch weder Brucin enthalten, noch botanisch verwandt sind. *(Journ. de Pharm.* 1839. *p.* 704—710.*)*

---

* Diesen Namen (Tapirrinde) führt in Rio Janeiro auch noch die Rinde einer *Drymis.*

Ueber den Nutzen des fetten Oels der *Nux pacana* (von *Iuglans olivaeformis* Mich.), und der gewöhnlichen Wallnuss zu Extinction des Quecksilbers, von Planche.

Die Nüsse des nordamerikanischen *Iuglans olivaeformis* enthalten ein, wie es scheint bis jetzt nicht benutztes, mildes fettes Oel, welches sich in Bezug auf Extinction des Quecksilbers gerade eben so verhält, wie das Oel unserer *Iuglans regia*. Der Verf. machte indessen seine Beobachtungen eher an dem fremden, als an dem einheimischen Oele. Er kam zufällig auf den Gedanken, zu versuchen, wie sich jenes Oel gegen Quecksilber verhalten möge. Er fand nun, dass man durch Reiben von Quecksilber mit $\frac{1}{20}$ seines Gewichts von jenem Oele in einem marmornen Mörser in 15—20 Minuten so zertheilen kann, dass das weitere Verreiben mit $\frac{10}{20}$ *Axungia* keine Schwierigkeit mehr hat. Die Versuche wurden mit ganz frisch gepresstem Oele und mit ausgewaschenem Fette angestellt. — Guibourt machte den Verf. darauf aufmerksam, dass das gewöhnliche Wallnussöl den Zweck wohl eben so gut erfüllen werde. Der Verf. fand diess vollkommen bestätigt, wenn man nämlich ein aus ganz frischen Nüssen gepresstes Oel verwendet. Je älter die Nüsse, desto weniger gut gelingt die Arbeit. Diese Beobachtung widerspricht Manchem, was bisher über die Beförderung der Extinction des Quecksilbers geäussert worden ist. (*Journ. de Pharm.* 1839. *pag.* 712—716.)

Ueber Quesneville's eisenhaltiges Brausepulver, von Bréton.

Quesneville verkauft unter dem Namen *poudre pour eau gazeuse ferrée* ein Pulver, von dem man in eine Flasche voll Wasser 16 Grammen schütten, dann gut verkorken und die Auflösung abwarten soll, worauf das eisenhaltige Sauerwasser getrunken werden kann. Quesneville selbst giebt an, sein Pulver bestehe aus: 4 Drachm. Zucker, 1 Dr. saurem citrons. Natron, 18 Gran doppeltkohlens. Natron und 18 Gran citronens. Eisenoxyd-Natron.

Bréton fand es unmöglich, letzteres Doppelsalz in einem Zustande zu erhalten, der für die Pulverform geeignet war und glaubte daher, dass Q's. Angabe falsch sei. Er untersuchte daher das Pulver genauer und versuchte eine mechanische Trennung der Bestandtheile. Es gelang ihm auf diese Weise zu trennen: farblose, sauer schmeckende Körner, die sich als Weinsäure erwiesen; Theilchen von doppeltkohlens. Natron; endlich in geringer Menge durchsichtige, blassgrüne Theilchen, deren Auflösung die Reactionen

der Schwefelsäure und des Eisenoxyduls gab, also Eisenvitriol. Eine quantitative Analyse, wobei man die Weinsäure als Bleisalz, den Eisenvitriol als Eisenoxyd, das doppeltkohlens. Natron als schwefels. Natron bestimmte, den Verlust aber für Zucker nahm, führte darauf, dass das Pulver von QUESNEVILLE in der That besteht aus 20 Th. doppelkohlens. Natron, $22\frac{1}{2}$ Th. Weinsäure, 1 Th. Eisenvitriol und $56\frac{1}{2}$ Th. Zucker. Es ist also ein Ueberschuss von Weinsäure vorhanden.

Das mit einem nach der letztern Vorschrift zusammengesetzte Pulver bereitete Wasser hat ganz den Geschmack des QUESNEVILLE'schen. Das doppelkohlens. Natron und die Weinsäure darf man nicht zu fein pulvern, weil sie sonst schon im Pulver auf einander zu wirken anfangen. (*Journ. de Pharm.* 1839. *p.* 721—725.)

Analyse einiger Concretionen.

PAUQUY und BOR haben gichtische Gelenkconcretionen untersucht. Sie waren erbsengross, gelblichweiss mit einigen ziegelrothen Linien, leicht, fast schwammig, pulverisirbar, aber dabei wie die Harze anhängend. Mit Salpeters. erhitzt wurde die Masse lebhaft roth; mit Säuren brauste sie nicht auf; beim Erhitzen wurde sie schwarz unter Entwickelung stechender, zuletzt deutlich nach Blausäure riechender Dämpfe; beim Zusammenreiben mit Kalk entwickelte sich kein Ammoniak; in kochendem W. löste sich der grösste Theil zu einer opalescirenden Flüss., welche neutral war, durch Alkohol nicht gefällt, durch Essigs. weisser wurde, beim Abdampfen einen voluminösen Rückstand liess, der an Alkohol nur wenig abgab, in alkalischem W. sich aber vollständig auflöste. Salzs. fällte aus der alkalischen Lösung einen Niederschlag von kalkhaltiger Harnsäure. Beim Einäschern hinterliess die Concretion kohlens. Kalk und Natron ohne Chlor und Phosphorsäure. Die Gichtconcremente bestehen demnach aus harns. Natron, harns. Kalk und einer eiweissartigen Substanz.

POGGIALE hat mehrere Speichelsteine von Menschen analysirt. Dieselben waren, von verschiedenen Personen, sämmtlich hart, rundlich, gelblichweiss, warzig, leicht pulverisirbar, geruch- und geschmacklos, in W. ganz unlöslich, auch in Alkalien und Schwefels., löslich in Salpetersäure, nicht schmelzbar, noch durch Hitze zerstörbar. Die quantitative Analyse des einen ergab, dass er 94 p. c. phosphors. Kalk, 2 p. c. Wasser und 4 p. c. Schleim und animalische Substanz enthielt. (*Journ. de Pharm.* 1839. *p.* 773—779.)

Kleinere Mittheilungen.

Trennung von Gold und Platin durch Kleesäure. KEMP bemerkt, dass Platin aus seinen Auflösungen zwar durch Ameisensäure, aber nicht durch Oxalsäure reducirt werde, wir können es also von Gold dadurch trennen, dass man das Gold erst durch Oxals. und nach dessen Abscheidung das Platin durch Ameisens. fälle. *(B. R. XXIV. p.* 235—236.)

Eisenoxydhydrat das *antidotum* gegen arsenige Säure. Bekanntlich hat GUIBOURT zu Darstellung des Eisenoxydhydrats Behufs seiner Anwendung gegen Arsenikvergiftungen eine Vorschrift gegeben, welche ein von Alkali und Oxydul ganz freies Präparat zu liefern beabsichtigt. HEUMANN hat in dieser Beziehung mehrere Versuche angestellt und gefunden, dass Eisenoxydulsalze durch mässig conc. Salpeters. stets vollkommen oxydirt werden und dass dann ätzende Alkalien ein Oxydhydrat fällen, welches die arsenige Säure selbst dann noch vollständig bindet und unlöslich macht, wenn nicht unbedeutende Mengen an Oxydul oder Alkali vorhanden sind, da letztere aus dem basisch arsenigs. Eisenoxyd keine arsenige S. ausziehen. Es ist somit das auf dem bisher üblichen Wege erhaltene Eisenoxydhydrat zu dem oben angegebenen Zwecke vollkommen genügend. *(B. R. XXIV. p.* 236—243.)

Verhalten des *Magisterium Bismuthi* im Lichte. WITTSTEIN bemerkt, dass reines *Mag. Bism.* am Lichte ganz weiss bleibe. Man kann es im directen Sonnenlichte trocknen; nur darf man es nicht wenden, da sonst die am Papier befindlich gewesene Fläche, wahrscheinlich in Folge einer Einwirkung der org. Substanz, violettgrau wird. Einmal trocken, verändert sich das Präparat weiter nicht. Die von KLAPROTH angegebene Verunreinigung mit Silber kann, selbst wenn noch silberhaltiges Wismuth vorkommen sollte, schon der Darstellung des Präparats nach nur höchst selten sein. *(B. R. XXIV. p.* 243—245.)

Aceyta ameria. Unter diesem Namen kommt jetzt ein sogenanntes Gummiharz aus Nordamerika in der Preisliste der Droguisten vor. Dasselbe ist nach WITTSTEIN ein Harz, wahrscheinlich durch Einschnitte in Baumstämme gewonnen. Es bildet unförmliche, dunkelgrüne Massen von schwach terpentinartigem Geruche, leicht bitterlichem Geschmacke. In der Kälte ist es spröde, wird aber schon in der Hand weich und zähe, schmilzt leicht und verbrennt mit heller, russender Flamme unter unangenehmem Geruche. An Wasser giebt es fast nichts ab, in Weingeist, Aether und Terpentinöl löst es sich bis auf einen geringen Holz- und Rindenrückstand mit grünlicher Farbe auf. Die alkoholische Lösung reagirt schwach sauer, schmeckt bitterlich adstringirend und färbt sich mit Eisenchlorid dunkelblau. Aetzkali färbt das Harz gelb und löst es bei Verdünnung mit Wasser auf. Conc. Schwefels. giebt schwierig eine gelbe, durch Wasser in schmutzig weisse Flocken fällbare Lösung. Aetzammoniak giebt eine trübe Lösung, aus welcher Salzs. grauweisse Flocken fällt, die beim Schmelzen wieder das ursprüngliche grüne Harz herstellen. *(B. R. XXIV. p.* 249—252.)

Beiträge zu gerichtlich-chemischer Behandlung der Branntweine. WITTING und BUCHNER sen. haben über diesen Gegenstand Abhandlungen publicirt, die wir, da sie nichts Neues in chemischer Beziehung bieten, hier nur citiren können. Die erstere kommt theils durch Uebersicht fremder, theils durch zahlreiche eigne Beobachtungen zu einer Bestätigung des Satzes, dass mit der gehörigen Vorsicht im Dampfapparate destillirter Kartoffelbranntwein weder Metalle, noch andere schädliche Substanzen — ausser Fuselöl — enthalte; das Kartoffelfuselöl sei nachtheiliger, als das Getreidefuselöl. Der zweite beantwortet mehrere Fragen; nämlich erstens erklärt er sich wie natürlich dahin, dass eine Verzinnung der kupfernen Destillirgeräthschaften unnöthig sei, wenn nur die innere Oberfläche immer blank erhalten werde; ein unvollständiger Zinnüberzug kann nachtheiliger wirken, als Kupfer; ein sehr kleiner unschädlicher Kupfergehalt ist übrigens nicht selten. Zweitens meint B. mit Recht, dass man an den verkäuflichen Branntwein die Forderung absoluter Fuselfreiheit nicht stellen dürfe; gewöhnliche Fuselproben geben noch $\frac{1}{75000}$, salpeters. Silber gar $\frac{1}{150000}$ Fuselöl an, wie sich der Verf. durch Versuche überzeugte. So schädlich ist aber das Fuselöl nicht, dass nicht die Forderung genügte, der Branntwein solle nur im unverdünnten Zustande nicht deutlich fuselig riechen und schmecken. — Endlich wäre es unrecht, wenn man fehlerhafte Branntweine, wie die Biere, durch Weggiessen gerichtlich vernichten wollte, da sich ja Branntwein sehr leicht durch Rectification, Behandlung mit alkalihaltiger Holzkohle u. s. w. verbessern lässt. (*B. R. XXIV. p.* 289—327 und 317—356.)

Darstellung von *Acet. plumbicum.* Wo es sich um schnelle Darstellung dieses Präparates handelt und vom Acetum eine Verwendung gemacht werden kann, da lässt sich nach BRANDES das bekannte Verhalten des essigs. Bleies in der Hitze sehr gut anwenden, wie schon WÖHLER bemerkte. Man erwärmt krystallisirten Bleizucker erst, bis er sein Wasser verloren hat und unterwirft ihn dann bei gut abgekühlter Vorlage der Destillation. Erst destillirt noch etwas W. über, dann schmilzt die Masse, kocht ruhig fort unter Entwickelung von Aceton, und erstarrt dann plötzlich unter starkem Aufblähen. Der poröse weisse Rückstand wird mit W. übergossen, das ungelöste kohlens. Bleioxyd, dessen Menge sich durch vorsichtige Feuerung auf ein Minimum herabbringen lässt, abfiltrirt und die filtrirte Lösung zum vorgeschriebenen spec. Gew. des *Acet. plumb.* verdünnt. Man erhielt von 4 Unzen kryst. Bleizuckers 10 Unzen *Acetum plumbicum.* (*Arch. der Pharm. XXVI. p.* 72.)

Salpeters. Harnstoff. BRANDES macht darauf aufmerksam, dass man bei Abscheidung des Harnstoffs durch Salpeters. bei möglichst niedriger Temp. und mit möglichst concentrirten Flüssigkeiten arbeiten müsse, wegen der nicht unbedeutenden Löslichkeit des salpeters. Harnstoffs. (*Arch. der Pharm. XXVI. p.* 73.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Register des zwölften Jahrganges 1841.

I. Sach-Register.

(Die Ziffern zeigen die Seitenzahlen an.)

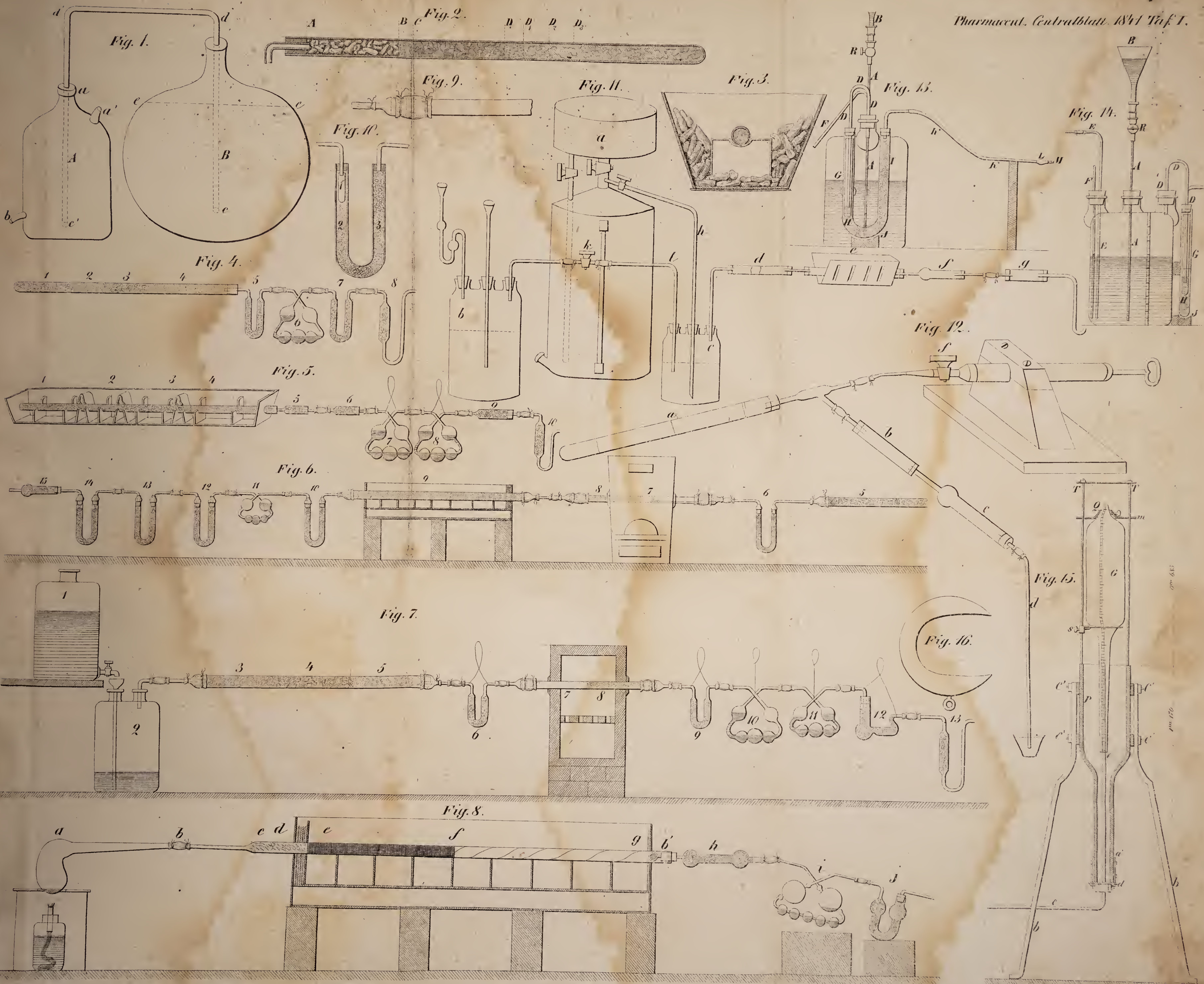
II. Autoren-Register.

III. Anzeigen.

Berichtigungen.

Seite 247. lies Playfair statt Plagfair.
- 390. - Kastner - Karsten.

Leipzig, Druck von Hirschfeld.


Pharmaceut. Centralblatt. 1841. Taf. I.
Fig. 1.
Fig. 2.
Fig. 3.
Fig. 4.
Fig. 5.
Fig. 6.
Fig. 7.
Fig. 8.
Fig. 9.
Fig. 10.
Fig. 11.
Fig. 12.
Fig. 13.
Fig. 14.
Fig. 15.
Fig. 16.

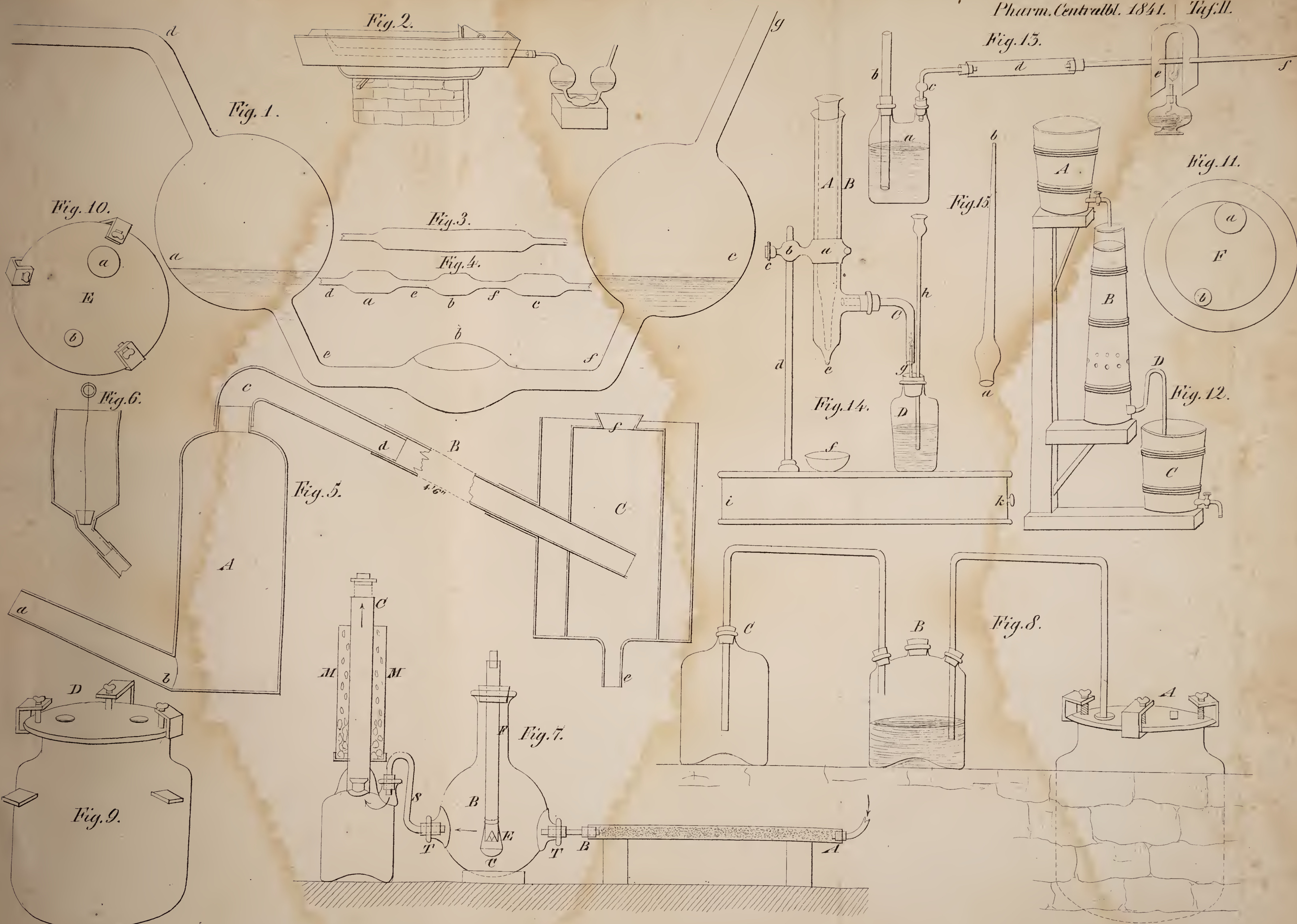


Fig. 1.
Fig. 2.
Fig. 3.
Fig. 4.
Fig. 5.
Fig. 6.
Fig. 7.
Fig. 8.
Fig. 9.
Fig. 10.
Fig. 11.
Fig. 12.
Fig. 13.
Fig. 14.
Fig. 15.
4' 6"